



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/01/11
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/07/21
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/06/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2011/050268
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/086061
(30) Priorité/Priority: 2010/01/18 (FR1050284)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08K 3/22* (2006.01),
B60C 1/00 (2006.01), *C08K 3/26* (2006.01),
C08K 3/30 (2006.01), *C08K 7/02* (2006.01),
C08K 7/26 (2006.01), *C08L 7/00* (2006.01),
C08L 9/00 (2006.01)
(71) Demandeurs/Applicants:
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS
MICHELIN, FR;
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A., CH
(72) Inventeurs/Inventors:
MAESAKA, MASAYUKI, JP;
PAGANO, SALVATORE, JP
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE HIVER
(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR A SNOW-TIRE TREAD

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition de caoutchouc utilisable notamment comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, à adhérence améliorée sur glace fondante, comportant au moins un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel et/ou polybutadiène, plus de 40 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone, entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble tel que du sulfate de magnésium et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses d'au moins un oxyde métallique tel qu'un aluminosilicate. L'invention concerne également les pneumatiques hiver dont la bande de roulement comporte une telle composition.



(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
21 juillet 2011 (21.07.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/086061 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 3/22 (2006.01) *C08K 7/26* (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2011/050268

(22) Date de dépôt international :

11 janvier 2011 (11.01.2011)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1050284 18 janvier 2010 (18.01.2010) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
[CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-
Paccot (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
MAESAKA, Masayuki [JP/JP]; Michelin Research Asia
Co. Ltd, 880 Uekino-cho, Ota-shi, Gunma 373-8668 (JP).
PAGANO, Salvatore [FR/JP]; Michelin Research Asia
Co., Ltd, 6-1, 1-chome, Fujimi Building, Chiyoda-ku,
Tokyo 102-8176 (JP).

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Manufacture Française
des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-
Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-
Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : RUBBER COMPOSITION FOR A SNOW-TIRE TREAD

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE HIVER

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition usable in particular as a tread for a snow tire having improved grip on melting ice, comprising at least one diene elastomer such as natural rubber and/or polybutadiene, more than 40 pce of a liquid plasticizer, 50 to 150 pce of a reinforcing filler such as silica and/or carbon black, 2 to 50 pce of water-soluble metal salt microparticles such as magnesium sulfate and 2 to 50 pce of hollow microparticles of at least one metal oxide such as aluminosilicate. The invention also relates to snow tires, the tread of which comprises such a composition.

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc utilisable notamment comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, à adhérence améliorée sur glace fondante, comportant au moins un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel et/ou polybutadiène, plus de 40 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone, entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble tel que du sulfate de magnésium et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses d'au moins un oxyde métallique tel qu'un aluminosilicate. L'invention concerne également les pneumatiques hiver dont la bande de roulement comporte une telle composition.



WO 2011/086061 A1

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC
POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE HIVER**

5 **1. DOMAINE DE L'INVENTION**

L'invention est relative aux compositions caoutchouteuses utilisables comme bandes de roulement de pneumatiques pour véhicules, en particulier de pneumatiques « hiver » aptes à rouler sur des sols recouverts de glace ou verglas sans être pourvus de clous (aussi appelés
10 pneumatiques "*studless*").

Elle est plus particulièrement relative aux bandes de roulement de pneumatiques hiver qui sont spécifiquement adaptés à un roulage sous des conditions dites de "glace fondante" rencontrées dans un domaine de températures typiquement comprises entre -5°C et 0°C. On rappelle en
15 effet que, dans un tel domaine, la pression des pneumatiques au passage d'un véhicule provoque une fusion superficielle de la glace qui se recouvre d'un mince film d'eau nuisible à l'adhérence de ces pneumatiques.

20 **2. ETAT DE LA TECHNIQUE**

Pour éviter les effets néfastes des clous, notamment leur forte action abrasive sur le revêtement du sol lui-même et un comportement routier notablement dégradé sur sol sec, les manufacturiers de pneumatiques ont proposé différentes solutions consistant à modifier la
25 formulation des compositions de caoutchouc constitutives de leurs bandes de roulement.

Ainsi, il a été proposé tout d'abord d'incorporer des particules solides à grande dureté, telle que par exemple du carbure de silicium (voir par exemple US 3 878 147), dont certaines viennent affleurer la surface de la bande de roulement au fur et à mesure de l'usure de cette
30 dernière, et entrent donc en contact avec la glace. De telles particules, aptes à agir en définitive comme des micro-clous sur de la glace dure, grâce à un effet de "griffe" bien connu, restent relativement agressives vis-à-vis du sol ; elles ne sont pas bien adaptées aux conditions de roulage sur une glace fondante.

D'autres solutions ont donc été proposées, consistant notamment à incorporer des poudres hydrosolubles (i.e., qui peuvent se dissoudre dans l'eau) dans la composition constitutive de la bande de roulement. De telles poudres se solubilisent plus ou moins au contact de la neige ou de la glace fondue, ce qui permet d'une part la création à la surface de la bande de roulement de porosités susceptibles d'améliorer l'accrochage de la bande de roulement sur le sol et d'autre
40 part la création de gorges jouant le rôle de canaux d'évacuation du film liquide créé entre le

pneumatique et le sol. A titre d'exemples de telles poudres hydrosolubles, on peut citer par exemple l'emploi de poudre de cellulose, de PVA (alcool polyvinylique) ou d'amidon, ou encore des poudres de gomme de guar ou de gomme de xanthane (voir par exemple demandes de brevet JP 3-159803, JP 2002-211203, EP 940 435, WO 2008/080750, WO 2008/080751).

5

Dans tous ces exemples, la solubilité à très basse température et dans un temps très court de la poudre utilisée est un facteur essentiel au bon fonctionnement de la bande de roulement. Si la poudre n'est pas soluble dans les conditions d'utilisation du pneumatique, les fonctions précitées (création de microporosités et de canaux d'évacuation de l'eau) ne sont pas remplies et l'adhérence n'est pas améliorée.

10

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

15 Poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont découvert une composition de caoutchouc nouvelle, apte à générer une microrugosité de surface efficace et qui permet d'améliorer fortement l'adhérence sur glace des bandes de roulement et des pneumatiques les comportant, sous conditions de glace fondante.

20 En conséquence, la présente invention concerne une composition de caoutchouc utilisable notamment comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, comprenant au moins un élastomère diénique, plus de 40 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses d'au moins un
25 oxyde métallique.

Dans un premier temps, ces différentes microparticules, protubérantes à la surface de la bande de roulement, remplissent la fonction de griffe précédemment décrite sans l'inconvénient d'être fortement abrasives vis-à-vis de l'asphalte utilisé comme revêtement routier. Puis, dans un
30 second temps, après expulsion progressive de la matrice caoutchouteuse, d'une part par hydrosolubilisation au moins partielle des microparticules hydrosolubles, d'autre part par cassage de la structure creuse des microparticules d'oxyde métallique, toutes ces microparticules libèrent des microcavités qui jouent le rôle de volume de stockage et de canal d'évacuation du film d'eau à la surface de la glace ; dans ces conditions, le contact entre la
35 surface de la bande de roulement et la glace n'est plus lubrifié et le coefficient de friction est ainsi amélioré.

L'invention concerne également un pneumatique dont la bande de roulement, tout au moins pour la portion (par conséquent sculptée) de bande de roulement qui est destinée à entrer en

contact avec la route lors du roulage du pneumatique, comporte une composition conforme à l'invention.

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à
5 moteur de type tourisme, incluant les véhicules 4x4 (à quatre roues motrices) et véhicules SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), des véhicules deux roues (notamment motos) comme des véhicules industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "poids-lourd" (i.e., métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs).

10 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

15

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

25 La composition de caoutchouc de l'invention est à base d'au moins un élastomère diénique, un système plastifiant, une charge renforçante, des microparticules de sel métallique hydrosoluble et des microparticules creuses d'oxyde métallique, composants qui sont décrits en détail ci-après.

30 4.1 - Elastomère diénique

Par élastomère (ou caoutchouc, les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu 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).
35

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, comme par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la
40 catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine

diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend 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). 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%.

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

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 benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans US 6 013 718), des groupes alkoxysilanes (tels que décrits par exemple dans US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans US 6 815 473 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans US 6 503 973). A titre d'autres exemples de tels élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon ASTM D3418-82) 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 -25°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 en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur 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 -20°C et -70°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

Selon un mode de réalisation plus particulier et préférentiel, la composition de caoutchouc comporte 50 à 100 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse, ledit caoutchouc naturel ou le polyisoprène de synthèse pouvant être utilisé notamment en coupage (mélange) avec au plus 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, la composition de caoutchouc comporte 50 à 100 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, ledit polybutadiène pouvant être utilisé notamment en coupage avec au plus 50 pce de caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

Aux élastomères diéniques des bandes de roulement selon l'invention pourraient être associés, en quantité minoritaire, des élastomères synthétiques autre que diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

4.2 - Système plastifiant

La composition de caoutchouc de l'invention a pour autre caractéristique essentielle de comporter plus de 40 pce d'un agent plastifiant liquide (à 20°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère et la charge renforçante ; sa Tg est par définition inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout agent plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de
5 prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

Conviennent particulièrement les plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles
10 paraffiniques, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

15 A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les
20 triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol
25 ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

30 Le taux de plastifiant liquide dans la composition de l'invention est de préférence compris dans un domaine de 50 à 100 pce.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les compositions de l'invention peuvent
35 comporter aussi, à titre de plastifiant solide (à 20°C), une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieur à +20°C, de préférence supérieure à +30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier,
40 essentiellement à base de carbone et hydrogène, miscibles donc 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 "*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 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.

De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 20°C (plus préférentiellement entre 40 et 100°C) ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol (plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol) ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

20

La Tg est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont plus préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol,

les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C9/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinyle-aromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 3 et 60 pce, plus préférentiellement entre 3 et 40 pce, notamment entre 5 et 30 pce.

Le taux d'agent plastifiant total (i.e., plastifiant liquide plus, le cas échéant, résine hydrocarbonée solide) est de préférence compris entre 40 et 100 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 50 à 80 pce.

4.3 - Charge

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 telle que du noir de carbone, ou encore une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage.

Une telle charge renforçante consiste préférentiellement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et préférentiellement entre 20 et 150 nm.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou bandes de roulement des 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. 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).

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

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" 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 hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2 , ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300\text{ m}^2/\text{g}$. 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. Comme exemples d'alumines renforçantes, on peut citer les alumines "Baikalox" "A125" ou "CR125" de la société Baïkowski, "APA-100RDX" de Condea, "Aluminoxid C" de Degussa ou "AKP-G015" de Sumitomo Chemicals.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante) est compris entre 60 et 120 pce, notamment entre 70 et 100 pce.

Selon un mode de réalisation particulier, la charge comporte de la silice, du noir de carbone ou un mélange de noir de carbone et de silice.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la charge renforçante comprend du noir de carbone à titre majoritaire ; dans un tel cas, le noir de carbone est présent à un taux préférentiellement supérieur à 60 pce, associé ou non à une charge inorganique renforçante telle que silice en quantité minoritaire.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la charge renforçante comprend une charge inorganique, notamment de la silice, à titre majoritaire ; dans un tel cas, la charge inorganique, notamment silice, est présente à un taux préférentiellement supérieur à 70 pce, associée ou non à du noir de carbone en quantité minoritaire ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est
5 utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

Indépendamment de l'aspect premier de l'invention, à savoir la recherche d'une adhérence optimisée sur glace fondante, l'emploi à titre majoritaire d'une charge inorganique renforçante
10 telle que silice est également avantageux du point de vue de l'adhérence sur sol mouillé ou enneigé.

Selon un autre mode de réalisation possible de l'invention, la charge renforçante comprend un coupage de noir de carbone et de charge inorganique renforçante telle que silice en des
15 quantités voisines ; dans un tel cas, le taux de charge inorganique, notamment silice, et le taux de noir de carbone sont de préférence chacun compris entre 25 et 75 pce, plus particulièrement chacun compris entre 30 et 50 pce.

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

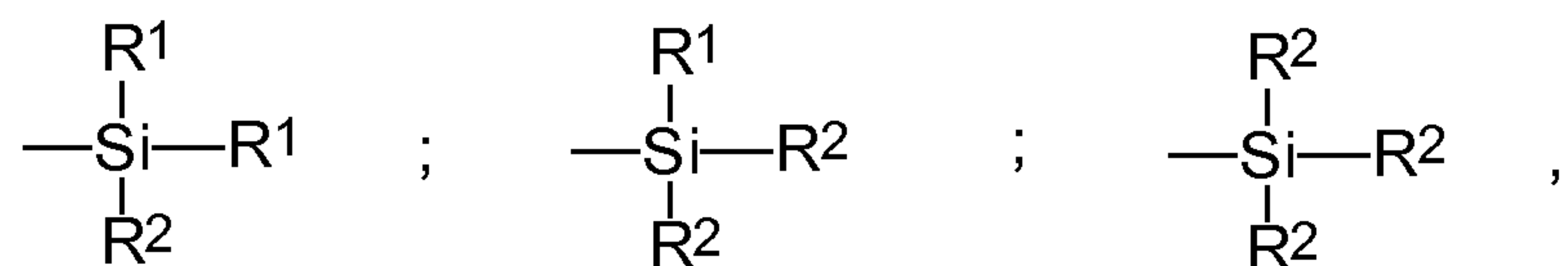
On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur
25 structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

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

(I) $Z - A - S_x - A - Z$, 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 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:

- 11 -



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, 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, représentent un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier méthoxy et éthoxy).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure 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 ($\text{R}^2 = \text{OH}$ dans la formule (I) 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-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite 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 inorganique telle que 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.

4.4 - Microparticules hydrosolubles et microparticules creuses d'oxyde métallique

5

Les compositions de caoutchouc de l'invention ont pour caractéristique essentielle de comporter entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses (ou microsphères) d'au moins un oxyde métallique, le terme oxyde incluant bien entendu les hydroxydes.

10

Ces microparticules peuvent se présenter par exemple sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Une présentation sous forme de poudre est préférée pour les deux types de microparticules.

15

Par microparticules, on entend par définition et de manière générale des particules de taille (i.e., plus grande dimension dans le cas de particules anisométriques) micrométrique, c'est-à-dire dont la taille moyenne ou la taille médiane (toutes deux exprimées en poids) sont comprises entre 1 μm et 1 mm. De préférence, la taille médiane est comprise entre 2 μm et 800 μm , plus préférentiellement comprise dans un domaine de 5 à 200 μm .

20

En dessous des minima indiqués ci-dessus, l'effet technique visé (à savoir la création d'une microrugosité adaptée) risque d'être insuffisant alors qu'au delà des maxima indiqués, on s'expose à différents inconvénients, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est utilisée comme bande de roulement : outre une perte d'esthétique possible (particules trop

visibles à la surface de la bande de roulement) et un risque de décohésion, lors du roulage, d'éléments de sculpture de taille relativement importante, on a constaté que la performance d'adhérence sur glace fondante pouvait être dégradée.

25

Pour toutes ces raisons, on préfère que les microparticules aient une taille médiane comprise entre 2 μm et 500 μm , plus préférentiellement encore comprise dans un domaine de 5 à 200 μm . Ce domaine de taille particulièrement préférentiel semble correspondre à un compromis optimisé entre d'une part la rugosité de surface recherchée et d'autre part un bon contact entre la composition de caoutchouc et la glace.

30

D'autre part, pour les mêmes raisons que celles exposées ci-dessus, le taux de chaque type de microparticules (microparticules hydrosolubles d'une part, microparticules creuses d'oxyde métallique d'autre part) est de préférence compris entre 5 et 40 pce, plus préférentiellement compris entre 10 et 35 pce.

35

Selon un mode de réalisation préférentiel, le sel des microparticules hydrosolubles est choisi dans le groupe constitué par les chlorures, les carbonates (incluant notamment les hydroxycarbonates, les bicarbonates), les sulfates et les mélanges de tels sels. Plus préférentiellement encore, le sel choisi est un sulfate.

5

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, combinable notamment au précédent, le métal du sel métallique est un métal alcalin ou alcalino-terreux. On rappellera ici simplement que le groupe des métaux alcalins est celui des éléments chimiques univalents situés dans la première colonne de la classification périodique et ne comprenant pas l'hydrogène (H) ; dans l'ordre du

10 numéro atomique croissant, les métaux alcalins sont le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium. Le groupe des métaux alcalino-terreux est celui des éléments chimiques du groupe 2 (ou IIa) du tableau périodique ; par ordre de numéro atomique croissant, les métaux alcalino-terreux sont le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le radium.

15

De préférence, le métal du sel métallique hydrosoluble est choisi dans le groupe constitué par Na (sodium), K (potassium), Mg (magnésium), Ca (calcium) et les mélanges de tels métaux. Plus préférentiellement encore, le métal est le magnésium.

20

Selon un mode de réalisation préférentiel, le métal de l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le zirconium, les métaux de transition et les mélanges de tels métaux. Par métal de transition, on entend plus particulièrement les métaux de la quatrième période allant du scandium au zinc, préférentiellement titane et zinc. Conviennent plus préférentiellement encore l'aluminium, le silicium, le titane, le zirconium et le

25 zinc.

Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium, les oxydes et/ou hydroxydes de silicium, les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium et silicium, et les mélanges de tels oxydes et/ou hydroxydes. Plus préférentiellement encore, l'oxyde métallique utilisé est un aluminosilicate.

30

Pour l'analyse de la granulométrie et le calcul de la taille médiane des microparticules (ou diamètre médian pour des microparticules supposées sensiblement sphériques), différentes

35 méthodes connues sont applicables, par exemple par diffraction laser (voir par exemple norme ISO-8130-13 ou norme JIS K5600-9-3).

On peut aussi utiliser de manière simple et préférentielle une analyse de la granulométrie par un tamisage mécanique ; l'opération consiste à tamiser une quantité définie d'échantillon (par

40 exemple 200 g) sur une table vibrante pendant 30 min avec des diamètres de tamis différents

(par exemple, selon une raison de progression égale à 1,26, avec des mailles de 1000, 800, 630, 500, 400, ... 100, 80, 63 μm) ; les refus récoltés sur chaque tamis sont pesés sur une balance de précision ; on en déduit le % de refus pour chaque diamètre de maille par rapport au poids total de produit ; la taille médiane (ou diamètre médian) ou moyenne (ou diamètre moyen) est finalement calculée de manière connue à partir de l'histogramme de la distribution granulométrique.

4.5 - Additifs divers

Les compositions de caoutchouc de l'invention comportent également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatiques, notamment pour pneumatiques hiver, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), 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.

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs de couplage lorsque qu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique 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 sont par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

4.6 - Fabrication des compositions de caoutchouc et des bandes de roulement

Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

Un procédé utilisable pour la fabrication de telles compositions comporte par exemple et de préférence les étapes suivantes :

- incorporer à l'élastomère diénique, dans un mélangeur, plus de 40 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses d'au moins un oxyde métallique, 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 un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, notamment sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, 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.

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-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 calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caracterisation au laboratoire, ou encore extrudee sous la forme d'un profile de caoutchouc utilisable directement comme bande de
5 roulement de pneumatique hiver.

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de maniere connue a une temperature generalement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la temperature de cuisson, du systeme de vulcanisation
10 adopte et de la cinetique de vulcanisation de la composition consideree.

Dans le cas d'une bande de roulement de type composite formee de plusieurs compositions de caoutchouc de formulations differentes, les compositions de caoutchouc selon l'invention precedemment decrites peuvent constituer une partie seulement de la bande de roulement du pneumatique conforme a l'invention, tout au moins pour la portion (par consequent sculptee)
15 de la bande de roulement destinee a entrer en contact avec la route lors du roulage du pneumatique.

L'invention concerne les compositions de caoutchouc et pneumatiques precedemment decrits tant a l'etat cru (i.e., avant cuisson) qu'a l'etat cuit (i.e., apres reticulation ou vulcanisation).
20

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

25 5.1 - Preparation des compositions de caoutchouc

Dans ces essais, on compare deux compositions (notees C-1 et C-2) a base d'elastomeres dieniques (coupage NR et BR a taux de liaisons cis-1,4 superieur a 95%), renforcees par un coupage de silice et de noir de carbone auxquels sont associes ou non, d'une part
30 poudre de microparticules de sulfate de magnesium et d'autre part 15 pce de poudre de microparticules creuses d'aluminosilicate. Le tableau 1 donne la formulation des deux compositions (taux des differents produits exprimes en pce).

Pour la fabrication des ces compositions, on a procede de la maniere suivante: on introduit dans un melangeur interne, dont la temperature initiale de cuve est d'environ 60°C,
35 successivement la charge renforçante (noir de carbone, silice et son agent de couplage associe), le plastifiant liquide, les microparticules de sulfate de magnesium, les microparticules creuses d'aluminosilicate, l'elastomere dienique (ou coupage d'elastomeres dieniques) ainsi que les divers autres ingredients a l'exception du systeme de vulcanisation ; le melangeur est ainsi
40 rempli a environ 70% (% en volume). On conduit alors un travail thermomecanique (phase

non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps
5 approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

5.2 - Tests de friction sur glace

Ces deux compositions sont ensuite soumises à un test laboratoire consistant à mesurer leur
10 coefficient de friction sur glace.

Le principe repose sur un patin de composition de caoutchouc glissant à une vitesse donnée (par exemple 5 km/h) sur une piste de glace avec une charge imposée (par exemple égale à 3 kg/cm²). Préalablement au test, la surface du patin à tester est rodée par rabotage sur une
15 épaisseur de 0,5 mm, suivi d'une série de frottements par glissement répété sur un sol sec réel (asphalte) sous la dite charge imposée (par exemple 3 kg/cm²). Les forces générées dans le sens de l'avancement (Fx) du patin et perpendiculaire à l'avancement (Fz) sont mesurées. Le rapport Fx/Fz détermine le coefficient de friction de l'éprouvette sur la glace. La température pendant la mesure est fixée à -2 C.

20 Ce test dont le principe est bien connu de l'homme du métier (voir par exemple demandes de brevet EP 1052270 et EP 1505112) permet d'évaluer dans des conditions représentatives l'adhérence sur glace fondante qui serait obtenue après un essai de roulage sur véhicule équipé de pneumatiques dont la bande de roulement est constituée des mêmes compositions de
25 caoutchouc.

Les résultats sont exprimés dans le tableau 2 ; une valeur supérieure à celle du témoin (composition C-1), arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une aptitude à une distance de freinage plus courte. On constate que la composition de l'invention
30 C-2 présente une amélioration notable (gain de 10%) du coefficient de friction sur glace, par rapport à la composition témoin C-1.

En conclusion, les compositions conformes à l'invention offrent aux pneumatiques et à leurs bandes de roulement une adhérence sur glace fondante qui est améliorée.

Tableau 1

Composition N°:	C-1	C-2
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	6.5	6.5
noir de carbone (5)	4	4
microparticules hydrosolubles (6)	-	15
microparticules creuses (7)	-	15
huile non aromatique (8)	65	65
DPG (9)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (10)	2	2
soufre	2	2
accélérateur (11)	1.7	1.7

- (1) BR avec 0,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 97% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
- (2) Caoutchouc naturel (peptisé) ;
- (3) silice "Zeosil 1115MP" de la société Rhodia, type "HDS"
(BET et CTAB : environ 120 m²/g);
- (4) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa) ;
- (5) grade ASTM N234 (société Cabot) ;
- (6) poudre de sulfate de magnésium
(société Aldrich ; taille médiane des particules : environ 100 µm) ;
- (7) poudre d'aluminosilicate ("Fillite 200/7" de la société Japan Fillite)
(taille médiane des particules : environ 90 µm) ;
- (8) huile MES ("Catenex SNR" de Shell) ;
- (9) diphenylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys) ;
- (10) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine
(Santoflex 6-PPD de la société Flexsys);
- (11) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide
(Santocure CBS" de la société Flexsys).

Tableau 2

Composition de caoutchouc :	C-1	C-2
Test de friction sur glace (-2°C) :	100	110

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition de caoutchouc utilisable notamment comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, comprenant au moins un élastomère diénique, plus de 40 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre entre 2 et 50 pce de microparticules de sel métallique hydrosoluble et entre 2 et 50 pce de microparticules creuses d'au moins un oxyde métallique.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, comportant 50 à 100 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le caoutchouc naturel ou le polyisoprène de synthèse est utilisé en coupage avec au plus 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 25 5. Composition selon la revendication 2, comportant 50 à 100 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 30 6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le polybutadiène est utilisé en coupage avec au plus 50 pce de caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le taux de plastifiant liquide est compris dans un domaine de 50 à 100 pce.
- 35 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la charge renforçante comprend à titre majoritaire du noir de carbone, le taux de noir de carbone étant de préférence supérieur à 60 pce.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge renforçante comprend à titre majoritaire une charge inorganique renforçante, le taux de charge inorganique renforçante étant de préférence supérieur à 70 pce.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le taux de charge renforçante totale est compris entre 60 et 120, de préférence entre 70 et 100 pce.
12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le taux de charge renforçante totale est compris 70 et 100 pce.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le sel métallique hydrosoluble est choisi dans le groupe constitué par les chlorures, les carbonates, les sulfates et les mélanges de tels sels.
- 20 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le métal du sel métallique est un métal alcalin ou alcalino-terreux, choisi de préférence parmi Na, K, Mg, Ca et les mélanges de tels métaux.
- 25 15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle le sel métallique hydrosoluble est du sulfate de magnésium.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle les microparticules de sel métallique hydrosoluble ont une taille médiane (en poids) comprise entre 2 et 500 μm .
- 30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle le métal de l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le zirconium, les métaux de transition et les mélanges de tels métaux.
- 35 18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium, les oxydes et/ou hydroxydes de silicium, les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium et silicium, et les mélanges de tels oxydes et/ou hydroxydes.

- 21 -

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle l'oxyde métallique est un aluminosilicate.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle les
5 microparticules creuses d'oxyde métallique ont une taille médiane (en poids) comprise entre 2 et 500 μm .

21. Pneumatique hiver dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.