

(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
2 juillet 2015 (02.07.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/097196 A2

- (51) Classification internationale des brevets : Non classée
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2014/079086
- (22) Date de dépôt international : 22 décembre 2014 (22.12.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 1363412 23 décembre 2013 (23.12.2013) FR
- (71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, F-63000 Clermont Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : **VASSEUR, Didier**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques M, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **CUSCITO, Olivia**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques M, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (74) Mandataire : **CASALONGA**; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, F-75008 Paris (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 :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION CONTAINING CELLULOSE FIBERS

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT DES FIBRES DE CELLULOSE

(57) Abstract : The invention relates to a reinforced rubber composition consisting of at least one diene elastomer, of one or more inorganic reinforcing fillers, and of cellulose fibers, in which: said cellulose fibers have a length of 0 to 300 μm ; at least 50 wt% of said cellulose fibers have a length of 70 to 130 μm ; said cellulose fibers have a thickness of 0.3 μm to 1.5 μm ; and said cellulose fibers have a mean thickness of 0.3 μm to 1.1 μm .

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins un élastomère diénique, d'une ou plusieurs charges inorganiques renforçantes et de fibres de cellulose, dans laquelle: - lesdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 0 à 300 μm , - au moins 50% en poids desdites fibres de cellulose présentent une longueur variant 70 à 130 μm , - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur variant de 0,3 μm à 1,5 μm , - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur moyenne variant de 0,3 μm à 1,1 μm .



WO 2015/097196 A2

Composition de caoutchouc comprenant des fibres de cellulose

L'invention se rapporte à une composition de caoutchouc renforcée à base d'un élastomère diénique, d'une charge renforçante et
5 de fibres de cellulose de dimensions particulières, ainsi qu'à un procédé de préparation d'une telle composition, à un article semi-fini et à un pneumatique la contenant.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues des priorités, il est
10 souhaitable de produire des mélanges ayant une hystérèse aussi faible que possible tout en possédant de bonnes propriétés de résistance à l'usure afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition de pneumatique, tels
15 que par exemple des bandes de roulement, ce afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement améliorée sans pénalisation de la résistance à l'usure.

Idéalement, par exemple, une bande de roulement de pneumatique doit obéir à un grand nombre d'exigences techniques,
20 souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure tout en offrant au pneumatique une faible résistance au roulement et une adhérence élevée tant sur sol sec que sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

Pour améliorer la résistance à l'usure, on le sait, une certaine
25 rigidité de la bande de roulement est souhaitable, cette rigidification de la bande de roulement pouvant être obtenue par exemple en augmentant le taux de charge renforçante, avec donc une importante surface spécifique, ou en incorporant certaines résines renforçantes dans les compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de
30 roulement.

Malheureusement, l'expérience montre que l'amélioration des propriétés de résistance au roulement, qui s'accompagne d'une diminution des pertes hystérétiques de la composition de caoutchouc,

pénalise de manière connue, la rigidification de la bande de roulement. L'amélioration de la performance de résistance au roulement en gardant une bonne rigidité est de ce fait une préoccupation permanente pour les concepteurs de pneumatiques.

5 Il existe donc un besoin permanent de fournir une composition de caoutchouc qui permette d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement améliorée sans pénalisation de la résistance à l'usure.

10 Au vu de ce qui précède, il est un objectif général de fournir des compositions de caoutchouc qui satisfassent un compromis de propriétés rigidité/hystérèse acceptable pour un usage en pneumatique.

Les demanderesses ont découvert qu'une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins un élastomère diénique, d'au moins une charge inorganique renforçante et de fibres de cellulose, dans laquelle :

- lesdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 10 à 300 μm ,
 - au moins 50% en poids desdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 70 à 130 μm ,
 - 20 - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur variant de 0,3 μm à 1,5 μm ,
 - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur moyenne variant de 0,3 μm à 1,1 μm
- permettait d'obtenir des propriétés hystérétiques améliorées tout en maintenant un bon niveau de rigidité.

25 L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins un élastomère diénique, d'au moins une charge inorganique renforçante et de fibres de cellulose, dans laquelle :

- 30 - lesdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 10 à 300 μm ,
- au moins 50% en poids desdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 70 à 130 μm ,

- lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur variant de 0,3 μm à 1,5 μm ,

- lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur moyenne variant de 0,3 μm à 1,1 μm .

5 L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques telle que définie précédemment, comprenant les étapes suivantes :

10 - incorporer à ou auxdits élastomères diéniques, au cours d'une première étape, la ou lesdites charges inorganiques renforçantes et les fibres de cellulose, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

15 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C, préférentiellement inférieure à 80°C.

L'invention a également pour objet un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, comprenant une telle composition de caoutchouc réticulable ou réticulée.

20 L'invention a enfin pour objet un pneumatique incorporant un tel article semi-fini.

25 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids. 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 les 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 Par "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

Comme expliqué précédemment, la composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques.

Par élastomère diénique, doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e.,
5 un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère
10 obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en poids d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques.

15 A titre de diènes conjugués utilisables dans le procédé conforme à l'invention conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3 di(alkyle en C₁ à C₅)-1,3-butadiène tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-
20 1,3-butadiène, le phényl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène et le 2,4 hexadiène, etc.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho-, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, le
25 vinylmésitylène, le divinylbenzène et le vinylnaphtalène, etc.

L'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, les
30 copolymères de butadiène, en particulier les copolymères de butadiène et d'un monomère vinyl aromatique, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

Parmi les copolymères de butadiènes les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR),

les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention est également à base d'une ou plusieurs charges renforçantes et de fibres de cellulose.

5 Comme charge inorganique renforçante, doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc
10 destinée à la fabrication de pneumatiques; 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 siliceuses ou des charges minérales
15 alumineuses.

Parmi les charges minérales siliceuses, on peut citer la silice (SiO_2). 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
20 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 $300\text{ m}^2/\text{g}$.

Parmi les charges minérales alumineuses, on peut citer l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610
25 261 et US 6 747 087.

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

Comme expliqué précédemment, les fibres de cellulose contenues dans la composition selon l'invention sont telles que :

- elles présentent une longueur variant de 10 à 300 μm ,
- au moins 50% en poids d'entre elles présentent une longueur variant de 70 à 130 μm ,
- elles présentent une épaisseur variant de 0,3 μm à 1,5 μm ,
- 5 - elles présentent une épaisseur moyenne variant de 0,3 μm à 1,1 μm .

Selon un mode préféré, au moins 50% en poids des fibres de celluloses présentent une longueur variant de 90 à 110 μm .

10 Selon un autre mode préféré, combinable au précédent, les fibres de cellulose présentent une épaisseur moyenne variant de 0,9 à 1,1 μm .

15 Ainsi, les fibres de cellulose présentes dans la composition selon l'invention présentent en moyenne avantageusement un facteur de forme (rapport longueur/épaisseur) élevé, de l'ordre de 100. Ce facteur de forme élevé permet de faire percoler un réseau 3D, c'est-à-dire que les fibres forment un réseau dans les trois dimensions, dans lequel les distances entre les fibres sont suffisamment courtes pour que des interactions puissent se développer. Cela permet ainsi d'obtenir une structure rigide.

20 De préférence, les fibres de cellulose représentent de 10 à 50 pce, mieux de 20 à 40 pce.

De préférence encore, la ou les charges inorganiques renforçantes et les fibres de cellulose représentent au total 40 à 110 pce.

25 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend un agent de couplage.

30 En effet, il se peut que la charge inorganique renforçante ou les fibres de cellulose nécessitent l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge inorganique renforçante ou les fibres de cellulose et l'élastomère.

Lorsque la silice est présente dans la composition à titre de charge renforçante, on peut utiliser comme agents de couplage des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des

mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

5 Dans la composition de caoutchouc selon l'invention, le taux d'agent de couplage est avantageusement inférieur à 20 pce, étant
entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce. La présence de l'agent de couplage dépend de celle de la charge
10 inorganique renforçante ou des fibres de cellulose. Son taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de cette charge; il est typiquement de l'ordre de 0,5% à 15% en poids par rapport à la
quantité de charge inorganique renforçante.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut également
15 contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges 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 de la
composition, d'améliorer sa faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces
20 agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou
hydrolysables.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter
25 également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des charges non
renforçantes, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des agents
plastifiants, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs
30 (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation pouvant
être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation ou des

activateurs de vulcanisation tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « CBS »).

5 La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant généralement deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à
10 haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 115°C et 170°C et plus préférentiellement encore entre 115°C et 160°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple
15 entre 30°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle peut être incorporé le système de réticulation.

Ainsi, selon l'invention, la composition selon l'invention est préparée selon le procédé comprenant les étapes suivantes :

20 - incorporer à ou auxdits élastomères diéniques, au cours d'une première étape, la ou lesdites charges inorganiques renforçantes et les fibres de cellulose, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

25 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C, préférentiellement inférieure à 80°C.

30 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base de la composition utilisée selon l'invention, à l'exception du système de réticulation, à savoir la ou les charges inorganiques renforçantes, les fibres de cellulose, l'agent de couplage le cas échéant, sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique ou aux élastomères diéniques au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou

plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 115°C et 170°C et plus préférentiellement encore entre 115°C et 160°C.

5 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 mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du
10 système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. 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
15 mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

De façon alternative au mélange de l'élastomère et des charges en phase sèche tel que décrit précédemment, le mélange de l'élastomère diénique, de la ou des charges renforçantes et des fibres
20 de cellulose peut également s'effectuer en phase liquide. Pour cela, on utilise un élastomère sous forme de latex qui se présente sous forme de particules d'élastomère dispersées dans l'eau, et une dispersion aqueuse de la charge, c'est-à-dire une charge dispersée dans de l'eau, couramment appelée « slurry ». Certains procédés en particulier, tels
25 que ceux décrits dans le document US 6,048,923, permettent d'obtenir un mélange maître d'élastomère et de charge présentant une très bonne dispersion de la charge dans la matrice élastomérique.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour
30 une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable comme bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme ou poids-lourd.

Comme expliqué précédemment, l'invention a encore pour objet un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, comprenant

une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon l'invention.

Comme expliqué précédemment, l'invention a encore pour objet un pneumatique comportant un article semi-fini selon l'invention.

En raison de l'amélioration des propriétés hystérétiques qui caractérisent une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention, sans détériorer la rigidité, on notera qu'un pneumatique dont la bande de roulement comprend la composition présente une résistance au roulement avantageusement augmentée sans pénaliser la résistance à l'usure.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

Mesures et tests utilisés

20

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz et à une température de mesure de 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% crête-crête (cycle aller), puis de 100% à 0,1% crête-crête (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 $\tan(\delta)_{\max}$. Cette valeur est représentative de l'hystérèse du matériau et dans le cas présent de la résistance au roulement : plus la valeur de

25

30

tan(δ)_{max} est faible, plus la résistance au roulement est basse. Les valeurs de G^* mesurées à 60°C sont représentatives de la rigidité, c'est-à-dire de la résistance à la déformation: plus la valeur de G^* est élevée plus la rigidité du matériau est importante, et donc la résistance à l'usure élevée.

Exemple 1

On compare deux compositions selon l'invention comprenant une charge inorganique renforçante et des fibres de cellulose (compositions B et C) avec une composition témoin contenant du noir de carbone (composition A).

Les formulations des compositions sont données dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 1

Composants	A(témoin)	B	C
Elastomère (1)	50	50	
Elastomère (2)	50	50	
Elastomère (4)			60
Elastomère (5)			40
Silice (12)			35
N234	50		
Silice (6)		27	
ARBOCEL BWW 40 (7)		23	23
Silane liquide (8)		7	9
Cire ozone	1	1	1
Agent antiozone (6PPD) (9)	2	2	2
Acide stéarique	3	3	3
DPG (10)	1,5	1,5	1,5
ZNO	2,4	2,4	2,4
CBS (11)	1,1	1,1	1,1
Soufre	1,1	1,1	1,1

- (1) caoutchouc naturel
- (2) SSBR (copolymère styrène-butadiène en solution) avec 15,5% de styrène, 48% de motifs polybutadiène 1-4trans (% molaires)
- 5 (4) SSBR avec 26,5% de styrène, 50% de motifs polybutadiène 1-4trans (% molaires)
- (5) BR avec 98,4% de motifs polybutadiène cis (% molaires)
- (6) Silice à 120 m² / g
- (7) fibres de cellulose commercialisées par JRS-Rettenmaier
- 10 (8) Silane liquide = tétrasulfure de bis(triéthoxy)silane
- (9) 6-para-phénylènediamine
- (10) Diphényl guanidine (accélérateur de vulcanisation)
- (11) CBS : N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)
- 15 (12) Silice Zéosil 1165MP de Rhodia

20 On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement les élastomères diéniques et selon le cas le noir de carbone ou 2/3 en poids de la silice. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total 5 minutes, pendant lequel on introduit à la température de

25 95°C les composés suivants : acide stéarique, cire ozone, plastifiant, 1/3 en poids de silice, Arbocel BW40 et silane liquide, jusqu'à atteindre une température de tombée de 165°C.

30 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre, le diphényl guanidine, le ZnO et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23 °C, en

mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).

5 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

Les propriétés des compositions à l'état réticulé sont données dans le tableau 2.

10

Tableau 2

Composition	A(témoin)	B	C
G* 50% Retour (MPa) 60°C	1,7	1,7	1,9
tan (δ) max	0,22	0,09	0,09

15 Les résultats montrent que les compositions B et C selon l'invention présentent un module G* élevé et conservé par rapport à la composition comparative A, mais avec une hystérèse très fortement diminuée et ce, quelle que soit la base élastomère du mélange.

20 En d'autres termes, le compromis rigidité/hystérèse est amélioré.

Il est bien connu qu'une baisse d'hystérèse est favorable pour la résistance au roulement tandis que le module dynamique à faible déformation sera favorable pour la rigidité du pneu en dérive et donc un comportement routier conservé.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins un élastomère diénique, d'une ou plusieurs charges inorganiques renforçantes et de fibres de cellulose, dans laquelle :
- 5 - lesdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 10 à 300 μm ,
 - au moins 50% en poids desdites fibres de cellulose présentent une longueur variant de 70 à 130 μm ,
 - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur variant
10 de 0,3 μm à 1,5 μm ,
 - lesdites fibres de cellulose présentent une épaisseur moyenne variant de 0,3 μm à 1,1 μm .
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que
15 le ou les élastomères diéniques sont choisis parmi le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en
20 ce que la ou les charges inorganiques renforçantes sont choisies parmi les charges minérales siliceuses, de préférence la silice, et les charges minérales alumineuses, de préférence l'alumine.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que au moins 50% en poids desdites
fibres de cellulose présentent une longueur variant de 90 à 110 μm .
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisée en ce que les fibres de cellulose présentent
une épaisseur moyenne variant de 0,9 à 1,1 μm .
6. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes caractérisée en ce que les fibres de cellulose représentent
30 de 10 à 50 pce, de préférence de 20 à 40 pce.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes caractérisée en ce que la ou les charges inorganiques

renforçantes et les fibres de cellulose représentent au total 40 à 110 pce.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un agent de couplage.

5 9. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

10 10. Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 9.

11. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

15 - incorporer à ou auxdits élastomères diéniques, au cours d'une première étape, la ou lesdites charges inorganiques renforçantes et les fibres de cellulose, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

20 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C, préférentiellement inférieure à 80°C.