

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/229326 A2

(43) Date de la publication internationale
05 décembre 2019 (05.12.2019)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) **C08L 53/02** (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) **C08K3/06** (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) **B60C 13/00** (2006.01)
C08K3/04 (2006.01)

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR20 19/05 1127

(22) Date de dépôt international :

17 mai 2019 (17.05.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

18/54664 31 mai 2018 (31.05.2018) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand (FR).

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

(72) Inventeurs : GONZALEZ, David ; MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23 place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). CHOUVEL, Christophe ; MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23 place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

Publiée:

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2(g))

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas ; MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(54) Title: TYRE PROVIDED WITH AN OUTER SIDEWALL COMPRISING ONE OR MORE THERMOPLASTIC ELASTOMERS AND ONE OR MORE SYNTHETIC DIENE ELASTOMERS

(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU D'UN FLANC EXTERNE COMPORTANT UN OU PLUSIEURS ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES ET UN OU PLUSIEURS ELASTOMERES DIENIQUES SYNTHETIQUES

(57) Abstract: The invention relates to a tyre provided with an outer sidewall, said outer sidewall comprising at least one composition based at least on: an elastomer matrix comprising at least one diene elastomer selected from the group consisting of butadiene polymers having a glass transition temperature of less than or equal to -50°C, and a thermoplastic elastomer comprising at least one elastomer block and at least one thermoplastic block, wherein said thermoplastic elastomer does not contain a polyisobutylene block; a cross-linking system; and a reinforcing filler comprising a carbon black, referred to as first carbon black, having a BET specific surface area of less than or equal to 35 m²/g, and a carbon black, referred to as second carbon black, having a BET specific surface area greater than or equal to 35 m²/g.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, et un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène; un système de réticulation; et une charge renforçante comprenant un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure ou égale à 35 m²/g, dit premier noir de carbone, et un noir de carbone présentant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 35 m²/g, dit deuxième noir de carbone.



WO 2019/229326 A2

PNEUMATIQUE POUR VU D'UN FLANC EXTERNE COMPORTANT UN OU PLUSIEURS
ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES ET UN OU PLUSIEURS ELASTOMERES DIENIQUES
SYNTHETIQUES

5 La présente invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement aux flancs externes de pneumatiques, c'est-à-dire, par définition, à des couches élastomériques situées radialement à l'extérieur du pneumatique, qui sont en contact avec l'air ambiant.

Il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

- 10 - La zone radiale extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou
15 partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.
- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche au gaz de gonflage, parfois appelée gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- 20 - 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 sous-couches de bandes de roulements, des nappes de ceintures de pneumatiques ou toute autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant
25 ou le gaz de gonflage du pneumatique.

Comme l'illustrent de nombreux documents parmi lesquels on peut citer les documents EP 1 097 966, EP 1 462 479, EP 1 033 265, EP 1 357 149, EP 1 231 080 et US 4,824,900, les compositions traditionnellement utilisées pour des flancs sont à base de caoutchouc
30 naturel et de caoutchouc synthétique comme le polybutadiène, de noir de carbone, et de cire anti-ozone.

Le flanc externe peut selon les besoins comporter une ou plusieurs nappes de protection, situées à l'extérieur par rapport à l'armature de carcasse, chargées de protéger le reste de
35 la structure du flanc des agressions externes : chocs, déchirures ou autres perforations.

C'est par exemple le cas dans les flancs de certains pneumatiques destinés à des roullages sur des sols relativement agressifs, par exemple sur des véhicules de tourisme du type rallye ou encore sur des véhicules industriels hors la route du type chantier. Ces nappes
40 de protection doivent être suffisamment souples et déformables pour d'une part épouser au mieux la forme de l'obstacle sur lequel le flanc est susceptible de s'appuyer lors du

roulage, et d'autre part s'opposer à la pénétration éventuelle de corps étrangers à l'intérieur de celui-ci. La satisfaction de tels critères nécessite généralement l'utilisation dans ces nappes ou couches de protection de fils de renforcement sous forme de câbles élastiques à torons métalliques combinant une haute élasticité et une énergie à la rupture élevée.

De telles nappes de protection métalliques pour flancs de pneumatiques sont bien connues, elles ont été décrites par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 3 464 477 et US 2003/0005993.

Elles présentent toutefois un certain nombre d'inconvénients. Outre le fait qu'elles alourdissent de manière conséquente les flancs des pneumatiques, elles sont constituées de câbles à torons qui sont relativement coûteux, ceci à double titre : d'une part, ces derniers sont préparés en deux étapes, à savoir par fabrication préalable des torons puis assemblage par retordage de ces torons ; d'autre part, ils nécessitent généralement une torsion élevée de leurs fils (soit des pas d'hélice très courts), torsion certes indispensable pour leur conférer l'élasticité souhaitée mais impliquant des vitesses de fabrication réduites. Cet inconvénient se répercute bien entendu sur le coût des pneumatiques eux-mêmes. Par conséquent, de telles modifications du flanc externe ne sont pas applicables à des pneumatiques destinés à des véhicules de tourisme, car ou bus.

Néanmoins, la demande des utilisateurs est forte pour disposer de pneumatiques, en particulier destinés à des véhicules de tourisme, car ou bus, qui comportent des flancs résistants aux agressions externes comme les chocs, les déchirures ou autres perforations. Il peut s'agir en particulier des contacts entre le pneumatique et un trottoir qui peuvent endommager fortement, voire perforer le pneumatique.

Par ailleurs, un flanc de pneumatique doit présenter de nombreuses autres caractéristiques parfois difficiles à concilier, et notamment une bonne résistance à l'ozone, une faible hystérèse et une rigidité adaptée aux flancs externes pour pneumatique.

En particulier, l'ozone est connu comme ayant des effets néfastes sur les articles en caoutchouc, produisant typiquement à la surface de ces articles, un glaçage et/ou des fissurations. Afin de lutter contre ces effets néfastes, on utilise classiquement des cires anti-ozone bien connues de l'homme du métier.

Il existe donc également un besoin de minimiser ces phénomènes, en particulier sans pénaliser les autres propriétés du flanc externe.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a mis au point une composition de caoutchouc pour flanc externe de pneumatique conférant audit flanc externe une résistance améliorée aux agressions extérieures par rapport aux flancs externes de l'art antérieur en remplaçant tout ou partie du caoutchouc naturel de la composition par au moins un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène.

La Demanderesse a à présent découvert qu'il est possible d'améliorer davantage la résistance à l'ozone et la résistance au roulement de telles compositions en utilisant un coupage particulier de noir de carbone.

Ainsi, l'invention a pour objet un pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins :

- une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , et un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène,
- un système de réticulation, et
- une charge renforçante comprenant un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit premier noir de carbone, et un noir de carbone présentant une surface spécifique BET supérieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit deuxième noir de carbone.

Le pneumatique selon l'invention comprenant le flanc externe permet de faire « glisser » l'agresseur extérieur sur le flanc, et en particulier évite la pénétration dans le flanc d'un agresseur extérieur ou au moins minimise la profondeur agressée du flanc lors du frottement de celui-ci sur l'agresseur extérieur.

De plus, ce flanc externe ne comporte pas nécessairement de protection métallique et il est par conséquent plus facile à préparer et de manière plus rapide. Ainsi, les coûts de revient du pneumatique selon l'invention sont réduits par rapport à des pneumatiques comprenant des flancs comprenant une protection métallique.

Enfin, ce flanc externe présente une résistance à l'ozone améliorée et une meilleure résistance au roulement par rapport aux flancs externes de l'art antérieur.

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

I- DÉFINITIONS

Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse
5 d'élastomères, qu'ils soient thermoplastiques ou non. En d'autres termes, les élastomères thermoplastiques sont des élastomères.

Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués
10 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).

15 Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition
20 comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants 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 composition.

Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente
25 invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande
30 masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition.

Dans le cadre de l'invention, les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières
35 premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Sauf indications contraires, les composants décrits dans la présente font partie de la composition de flanc externe du pneumatique selon la présente invention. Leurs taux
40 d'incorporation respectifs correspondent à leurs taux dans la composition de flanc externe du pneumatique selon la présente invention. Ainsi, sauf indication contraire,

lorsque l'on utilise l'expression « la composition », on fait référence à la composition de flanc externe du pneumatique selon la présente invention.

5 Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » décrite dans la présente sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-I Matrice élastomérique

10 La matrice élastomérique de la composition de flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, et un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne
15 comprenant pas de bloc polyisobutylène.

II-I-a Elastomère diénique

20 Selon l'invention, la matrice élastomérique comprend au moins un élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure (Tg) ou égale à -50°C.

Par élastomère diénique, doit être compris de manière connue un élastomère issu au moins en partie, c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère, de monomères diènes. De manière connue en soi, un monomère diène est un monomère comprenant deux
25 doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non.

Ainsi, par élastomères diéniques choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques, doit être compris un élastomère issu au moins en partie, c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère, de monomères butadiènes.
30

De préférence, le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, sont choisis dans le groupe constitué par les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère butadiène ; les copolymères obtenus par
35 copolymérisation d'un ou plusieurs monomères diènes conjugués, dont l'un au moins est un monomère butadiène, entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyloxy aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ; et les mélanges de ces polymères (étant entendu que ces élastomères présentent une température de transition vitreuse inférieure (Tg) ou égale à -50°C).
40

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, un aryl-1,3-butadiène.

5

A titre de composés vinyles aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial « vinyle-toluène », le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

10

Lorsque le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, sont choisis parmi les copolymères obtenus par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués, dont l'un au moins est un monomère butadiène, entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, ceux-ci peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités butadiènes et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinyles aromatiques. De préférence, dans ce cas, les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C présente entre 1% et 50%, de préférence encore entre 0 % et 10 %, en poids d'unités vinyles aromatiques.

15

20

Le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, utilisables selon l'invention, peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées.

25

Le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, utilisables selon l'invention, peuvent par exemple être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage avec du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que la benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que la silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6,013,718), des groupes 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,

30

35

40

WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6,503,973).

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

A titre d'élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , utilisable dans la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention, 10 conviennent en particulier les polybutadiènes ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4 % et 80 % ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80 %, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une température de transition vitreuse, T_g , (mesurée selon ASTM D3418 (1999)) comprise entre -50°C et -70°C et plus particulièrement entre -50°C et -60°C , une teneur en styrène comprise entre 15 5 % et 60 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 50 %, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 75 %, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10 % et 80 %, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5 % et 90 % en poids et une T_g de -50°C à -80°C . Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène- 20 isoprène, conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids, et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids, et plus particulièrement entre 20 % et 50 %, une teneur en butadiène comprise entre 5 % et 50 % en poids, et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %, et plus 25 généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une T_g comprise entre 30 -70°C et -50°C .

De manière particulièrement préférée, le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , sont choisis dans le groupe constitué par les 35 polybutadiènes (en abrégé « BR »), les copolymères de butadiène, de préférence les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), et leurs mélanges (étant entendu que ces élastomères présentent une température de transition vitreuse inférieure (T_g) ou égale à -50°C).

40

De préférence encore le ou les élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, sont choisis dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène-styrène, et les mélanges de ces élastomères (étant entendu
5 que ces élastomères présentent une température de transition vitreuse inférieure (Tg) ou égale à -50°C).

De préférence, le taux d'élastomères diéniques choisis dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou
10 égale à -50°C, dans la composition utilisable dans le flanc du pneumatique selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 50 à 99 pce, de préférence de 55 à 95 pce, plus préférentiellement de 60 à 90 pce, plus préférentiellement encore de 65 à 85 pce.

15 II-I-b Elastomère thermoplastique

Selon l'invention, la matrice élastomérique comprend au moins un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène.
20

Sauf indication contraire, dans la présente, lorsque l'on fait référence à « l'élastomère thermoplastique », on désigne l'au moins un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène.
25

Par élastomère thermoplastique (TPE), on entend, de manière connue, un polymère de structure intermédiaire entre un polymère thermoplastique et un élastomère. Un élastomère thermoplastique est constitué d'un ou plusieurs segments rigides « thermoplastiques » reliés à un ou plusieurs segments souples « élastomères ».
30

Ainsi, le ou les élastomères thermoplastiques de la composition du flanc externe utilisable selon l'invention comprennent au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique.

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

Ainsi, une composition dans laquelle une résine ou un polymère thermoplastique et un élastomère sont mélangés ne constitue pas un élastomère thermoplastique au sens de la
40 présente invention.

Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse d'un élastomère thermoplastique, il s'agit de la température de transition vitreuse relative au bloc élastomère (sauf indication contraire). En effet, de manière connue, les élastomères thermoplastiques présentent deux pics de température de transition vitreuse (T_g , mesurée selon ASTM D3418 (1999)) ou un pic de T_g (partie élastomère de l'élastomère thermoplastique) et un pic de température de fusion (parties thermoplastique de l'élastomère thermoplastique) (T_f , mesurée de manière bien connue par DSC selon la norme ASTM D3418). Lorsque l'élastomère thermoplastique présente 2 pics de T_g , la température la plus basse étant relative à la partie élastomère de l'élastomère thermoplastique, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique de l'élastomère thermoplastique. Ainsi, les blocs souples des élastomères thermoplastiques se définissent généralement par une T_g inférieure ou égale à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une T_g supérieure ou égale à 80°C . Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, l'élastomère thermoplastique doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur T_g respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

Préférentiellement, le bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , de préférence inférieure à -60°C .

De manière préférentielle également, la température de transition vitreuse des élastomères thermoplastiques (c'est-à-dire du ou des blocs élastomères des élastomères thermoplastiques) utilisables selon l'invention est supérieure à -100°C .

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

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) des élastomères thermoplastiques est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans un solvant adapté à une concentration d'environ 2 g/L ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité $0,45\ \mu\text{m}$ avant injection.

L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « EMPOWER ». Les conditions sont
5 adaptables par l'homme du métier. Par exemple dans le cas des TPE de type COPE, le solvant d'élution est l'hexafluoroisopropanol avec du sel de trifluoroacétate de sodium à une concentration de 0,02 M, le débit de 0,5 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de trois colonnes PHENOMENEX en série, de dénominations commerciales « PHENOGEL » (tailles de pores : 105, 104, 103 Å).
10 Par exemple dans le cas des élastomères thermoplastiques styréniques, l'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/L ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 mL/mn, la température du système de 35°C et la durée
15 d'analyse de 90 mn. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses
20 molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

L'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) du ou des élastomères thermoplastiques est de préférence inférieur à 3 ; plus
25 préférentiellement inférieur à 2, et encore plus préférentiellement inférieur à 1,5.

Les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention peuvent être des copolymères avec un petit nombre de blocs (moins de 5, typiquement 2 ou 3), auquel cas ces blocs ont de préférence des masses élevées, supérieures à 15 000 g/mol.
30

Les élastomères thermoplastiques peuvent être également des copolymères avec un grand nombre de blocs (plus de 30, typiquement de 50 à 500) plus petits, auquel cas ces blocs ont de préférence des masses peu élevées, par exemple de 500 à 5000 g/mol, ces élastomères thermoplastiques seront appelés élastomères thermoplastiques multiblocs
35 par la suite.

Les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention peuvent se présenter sous une forme linéaire.

40 Les élastomères thermoplastiques peuvent être notamment des copolymères diblocs : bloc thermoplastique/bloc élastomère. Ils peuvent également être des copolymères

triblocs : bloc thermoplastique/bloc élastomère/bloc thermoplastique, c'est-à-dire un bloc élastomère central et un bloc thermoplastique terminal à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Comme élastomères thermoplastiques conviennent aussi les mélanges de copolymères tribloc et de copolymères dibloc décrits dans la présente. En effet les copolymères tribloc peuvent contenir une fraction minoritaire pondérale de copolymère dibloc constitué d'un segment rigide styrénique et d'un segment souple diénique, le bloc rigide et le bloc souple étant respectivement de même nature chimique, en particulier de même microstructure, que les blocs rigide et souple du tribloc. La présence de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc résulte généralement du procédé de synthèse du copolymère tribloc qui peut conduire à la formation de produit secondaire comme le copolymère dibloc. Le plus souvent le pourcentage de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc n'excède pas 40% en masse de copolymère tribloc.

Les élastomères thermoplastiques peuvent également être constitués d'un enchaînement linéaire de blocs élastomères et de blocs thermoplastiques (élastomères thermoplastiques multiblocs).

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

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

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

Comme indiqué précédemment, le ou les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention comprennent au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, le ou les blocs élastomères ne désignant pas un ou des blocs polyisobutylène.

Par « bloc polyisobutylène », il faut entendre au sens de la présente invention un bloc composé majoritairement du monomère isobutylène polymérisé. Ainsi, avantageusement, l'élastomère thermoplastique n'est pas un copolymère styrène/polyisobutylène/styrène (SIBS).

Les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention, peuvent être tous les élastomères connus de l'homme de l'art, à l'exception des élastomères thermoplastiques dont le ou les blocs élastomères désignent un ou des blocs polyisobutylène.

On distingue généralement les blocs élastomères saturés des blocs élastomères insaturés.

Par bloc élastomère saturé, on entend que ce bloc comprend essentiellement des motifs ne comprenant pas d'insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone-carbone), c'est à dire que les motifs comprenant des insaturations éthyléniques représentent moins de 15 % en moles par rapport à l'ensemble des motifs du bloc considéré.

Les blocs élastomères saturés sont généralement constitués par la polymérisation de monomères éthyléniques. On peut citer en particulier les blocs polyalkylène, à l'exception des blocs polyisobutylène, tels que les copolymères statistiques éthylène-propylène ou éthylène-butylène. Ces blocs élastomères saturés peuvent aussi être obtenus par hydrogénation de blocs élastomères insaturés.

Il peut aussi s'agir de blocs aliphatiques issus de la famille des polyéthers, des polyesters, ou des polycarbonates. En particulier, les blocs élastomères saturés peuvent notamment être constitués par des polyéthers, notamment les polytétraméthylène glycol (PTMG), les polyéthylènes glycols (PEG).

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

Par exemple, des diènes conjugués en C_4-Ci_4 peuvent être copolymérisés avec les monomères éthyléniques, les motifs éthyléniques restant majoritaires comme vu ci-dessus.

De préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-

pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-néopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène et un mélange de ces diènes conjugués, et de préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène et un mélange de diènes conjugués contenant de l'isoprène.

Par bloc élastomère insaturé, on entend que ce bloc est issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % en moles.

Quand les blocs élastomères des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention sont insaturés, ils peuvent être choisis parmi :

- a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;
- b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
- c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène ;
- d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc diénique butyl), ainsi que les versions halogénés, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment l'isoprène, le butadiène-1,3, le pipérylène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,4-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,5-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-2,4-hexadiène, le 2-néopentyl-1,3-butadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, le 2-méthyl-1,6-heptadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène, et un mélange de ces diènes conjugués ; de préférence, ces diènes conjugués sont choisis parmi l'isoprène, le butadiène et un mélange contenant de l'isoprène et/ou du butadiène.

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

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

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

Ainsi, selon un mode de réalisation préférentiel, le au moins un bloc élastomère peut être un copolymère statistique de type styrène-butadiène (SBR), ce copolymère pouvant être partiellement hydrogéné. Ce bloc SBR possède de préférence une Tg (température de transition vitreuse) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, inférieure à -50°C. De manière bien connue, le bloc SBR comprend une teneur en styrène, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique, et une teneur en liaisons -1,4 de la partie butadiénique, cette dernière se composant d'une teneur en liaisons trans-1,4 et d'une teneur en liaisons cis-1,4 lorsque la partie butadiénique n'est pas hydrogénée. De manière préférentielle, on utilise notamment un bloc SBR ayant une teneur en styrène comprise, par exemple dans un domaine allant de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 50 % en poids, et pour la partie butadiénique, une teneur en liaisons -1,2 comprise dans un domaine allant de 4 % à 75 % (% molaire), et une teneur en liaisons -1,4 comprise dans un domaine allant de 20 % et 96 % (% molaire).

La détermination du taux d'hydrogénation est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une Cryosonde 1H-X 5 mm. L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 accumulations sont réalisées. Les échantillons (environ 25 mg) sont solubilisés dans le CS₂ environ 1 mL, 100 µl de cyclohexane deutéré sont ajoutés pour faire le lock pendant l'acquisition. Les

déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du CS₂ (δ_{ppm} 1H à 7,18 ppm référencé sur le TMS (δ_{ppm} 1H à 0 ppm). Le spectre RMN 1H permet de quantifier la microstructure par intégration des massifs de signaux caractéristiques des différents motifs :

- 5 - le styrène provenant du SBR et des blocs polystyrène. Il est quantifiable dans la zone des aromatiques entre 6,0 ppm et 7,3 ppm pour 5 protons (en retirant l'intégrale du signal de l'impureté du CS₂ à 7,18 ppm).
- le PB1-2 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 4,6 ppm et 5,1 ppm pour 2 protons.
- 10 - le PB1-4 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 5,1 ppm et 6,1 ppm pour 2 protons et en supprimant 1 proton du motif PB1-2.
- le PB1-2 hydrogéné provenant de l'hydrogénation et ne présentant que des protons aliphatiques. Les CH₃ pendant du PB1-2 hydrogéné ont été identifiés et sont quantifiables dans la zone des aliphatiques entre 0,4 et 0,8 ppm pour 3
- 15 protons.
- le PB1-4 hydrogéné provenant de l'hydrogénation et ne présentant que des protons aliphatiques. Il sera déduit par soustraction des protons aliphatiques des différents motifs en le considérant pour 8 protons.

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

25 De préférence, dans les élastomères thermoplastiques utiles aux besoins de l'invention, le bloc élastomère SBR est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 10 à 50 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

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

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

40

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

- 5 Par bloc thermoplastique, on entend un bloc constitué de monomères polymérisés et ayant une température de transition vitreuse, ou une température de fusion dans le cas des polymères semi-cristallins, supérieure ou égale à 80°C, de préférence variant de 80°C à 250°C, plus préférentiellement variant de 80°C à 200°C, et en particulier variant de 80°C à 180°C.
- 10 En effet, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on peut observer une température de fusion supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, on prend en compte pour la définition ci-dessus la température de fusion et non pas la température de transition vitreuse.
- 15 Le ou les blocs thermoplastiques peuvent être constitués à partir de monomères polymérisés de diverses natures.

En particulier, le ou les blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique peuvent être choisis dans le groupe constitué par les polyoléfinés (de préférence le polyéthylène, 20 le polypropylène ou leur mélange), les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyacétals, les polyéthers (de préférence le polyoxyde d'éthylène, le polyphénylène éther ou leur mélange), les polysulfures de phénylène, les polyfluorés (de préférence les FEP, PFA, ETFE ou leurs mélanges), les polystyrènes, les polycarbonates, les polysulfones, le polyméthylméthacrylate, le polyétherimide, les copolymères thermoplastiques (tels 25 que le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)), et les mélanges de ces polymères.

De manière particulièrement préférée dans l'invention, le ou les blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique, sont choisis dans le groupe constitué par les 30 polystyrènes, les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, et les mélanges de ces polymères.

De manière tout particulièrement préférée dans l'invention, le ou les blocs thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les polystyrènes, les 35 polyesters, les polyamides, et les mélanges de ces polymères.

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

- l'acénaphthylène : l'homme de l'art pourra par exemple se référer à l'article de Z. 40 Fodor et J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705 ;

- l'indène et ses dérivés tels que par exemple le 2-méthylindène, le 3-méthylindène, le 4-méthylindène, les diméthyl-indène, le 2-phénylindène, le 3-phénylindène et le 4-phénylindène ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer au document de brevet US4946899, par les inventeurs Kennedy, Puskas, Kaszas et Hager et aux documents J. E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992) 30, 41 et J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577 ;
- l'isoprène, conduisant alors à la formation d'un certain nombre d'unités polyisoprène 1,4-trans et d'unités cyclisées selon un processus intramoléculaire ; l'homme de l'art pourra par exemple se référer aux documents G. Kaszas, J.E. Puskas, J.P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 et J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80.

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

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

Le ou les blocs thermoplastiques peuvent être choisis parmi les polystyrènes et les polymères comprenant au moins un bloc polystyrène.

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

Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description tout monomère comprenant du styrène, non substitué comme substitué ; parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphényléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le

2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux pondéral de styrène, dans les élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention, est compris entre 5 % et 50 %, préférentiellement compris entre 10 % et 40 %, de préférence encore entre 15 % et 35%.

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

Le ou les blocs thermoplastiques sont préférentiellement présents dans des proportions suffisantes pour préserver le caractère thermoplastique des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention. Le taux minimum de blocs thermoplastiques dans les élastomères thermoplastiques peut varier en fonction des conditions d'utilisation des élastomères thermoplastiques.

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

De préférence, les blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques présentent une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) allant de 5 000 g/mol à 150 000 g/mol, de manière à conférer aux élastomères thermoplastiques de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en flanc externe de pneumatique.

Selon l'invention, le ou les élastomères thermoplastiques peuvent être choisis dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE), et les mélanges de ces copolymères.

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

40

De préférence encore le ou les élastomères thermoplastiques sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE), et les mélanges de ces copolymères.

5

De manière particulièrement avantageuse, les copolymères à blocs styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE) sont des copolymères à blocs styrène/copolymère butadiène-styrène partiellement hydrogéné/styrène (SOE). De préférence, les copolymères à blocs styrène/copolymère butadiène-styrène partiellement hydrogéné/styrène présente un taux molaire d'hydrogénation compris dans un domaine allant de 30 à 98 %, de préférence de 50 à 98%, de préférence encore de 85 à 97%.

A titre d'exemples d'élastomères thermoplastiques commercialement disponibles et utilisables selon l'invention, on peut citer les élastomères de type SIS commercialisés par Kuraray, sous le nom « Hybrar 5125 », ou commercialisés par Kraton sous le nom de « D 1161 » ou encore les élastomères de type SBS linéaire commercialisé par Polimeri Europa sous la dénomination « Europrene SOL T 166 » ou SBS étoilé commercialisés par Kraton sous la dénomination « D1184 ». On peut également citer les élastomères commercialisés par la société Dexco Polymers sous la dénomination de « Vector » (par exemple « Vector 4114 », « Vector 8508 »).

De préférence, le taux en élastomère(s) thermoplastique(s) comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, le ou les blocs élastomères ne désignant pas un ou des blocs polyisobutylène, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 5 à 45 pce, plus préférentiellement de 10 à 40 pce, plus préférentiellement encore de 15 à 35 pce.

De manière particulièrement préférée, le ou les élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, le ou les élastomères ne désignant pas un ou des blocs polyisobutylène, sont les seuls élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique.

II-I-c Autres élastomères

La matrice élastomérique de la composition du flanc externe utilisable selon l'invention peut comprendre des élastomères diéniques ou thermoplastiques autres que l'élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, et l'élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène, mais cela n'est pas obligatoire ni préférable.

- Avantageusement, la composition du flanc externe utilisable selon l'invention ne comprend pas d'autre élastomère que l'élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , et l'élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne comprenant pas de bloc polyisobutylène, ou en comprend moins de 20 pce, de préférence moins de 10 pce, de préférence encore moins de 10 pce.
- 10 11-2 Charge renforcante .
La composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend en outre une charge renforcante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.
- 15 Selon l'invention, la charge renforcante comprenant un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit premier noir de carbone, et un noir de carbone présentant une surface spécifique BET supérieure au égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit deuxième noir de carbone
- 20 La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) - gaz : azote - domaine de pression relative P/P_0 : 0.1 à 0.3],
- 25 Les noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit premier noir de carbone, utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique), par exemple les noirs de carbone des séries 600, 700, 800 ou 900 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N683, N772.
- 30 Les noirs de carbone fins utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique), par exemple les noirs de carbone des séries 100, 200, 300, 400 ou 500 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550.
- 35
- 40 Ces noirs de carbone, qu'ils soient grossier ou fins, peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch, réalisé par voie sèche ou liquide (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

De préférence, le premier noir de carbone présente une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 11 à 35 m²/g, de préférence de 21 à 35 m²/g.

- 5 De préférence également, le premier noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile COAN compris dans un domaine allant de 40 à 70 ml/100g, de préférence de 50 à 60 ml/100g.

10 Le COAN, ou indice d'absorption d'huile par des d'échantillons comprimés (« Compressed Oil Absorption Number » en anglais), des noir de carbone, est mesuré selon la norme ASTM D3493-16.

15 Par ailleurs, le deuxième noir de carbone présente avantageusement une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de plus de 35 à 70 m²/g, de préférence de plus de 35 à 50 m²/g.

20 De préférence également, le deuxième noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile COAN compris dans un domaine allant de plus de 70 à 100 ml/100g, de préférence de 80 à 90 ml/100g.

De manière particulièrement avantageuse, le ratio massique du premier noir de carbone sur le deuxième noir de carbone est compris dans un domaine allant de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 2.

- 25 La charge renforçante peut également comprendre de la silice ou une charge organique autre que les premiers et deuxièmes noirs de carbone.

30 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 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 et WO 2008/003435.

35 Les silices utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g.

40 La surface spécifique BET de la silice est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p₀ : 0.05

à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NFT 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

De préférence, la silice présente une surface spécifique BET inférieure à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB est inférieure à 220 m²/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m²/g.

A titres de silices utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715, 8745 et 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

15

Pour coupler la silice renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière 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 silice (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

20

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6,849,754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

25

On peut citer notamment les composés alkoxy silane-polysulfure, en particulier les polysulfures de bis-(trialkoxysilylpropyle), tout particulièrement le disulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé "TESPD") et le tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé "TESPT"). On rappelle que le TESPD, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$, est notamment commercialisé par la société Degussa sous les dénominations Si266 ou Si75 (dans le second cas, sous forme d'un mélange de disulfure (à 75% en poids) et de polysulfures). Le TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ est commercialisé notamment par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), sous la forme d'un mélange commercial de polysulfures S_x avec une valeur moyenne pour x qui est proche de 4.

30

35

Le taux de charge renforçante dans la composition est de préférence compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce, de préférence de 5 à 55 pce, de préférence encore de 5 à 45 pce.

40

Avantageusement, la charge renforçante comprend majoritairement, de préférence exclusivement, du noir de carbone. De préférence encore, la charge renforçante comprend majoritairement, de préférence exclusivement, les premiers et deuxièmes noirs de carbone.

5

11-3 Système de réticulation

Le système de réticulation de la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention peut être à base de soufre moléculaire et/ou de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, bien connus de l'homme du métier.

10

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre (soufre moléculaire et/ou agent donneur de soufre).

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce. Avantageusement, le taux de soufre est compris entre 0,5 et 2 pce, de préférence entre 0,5 et 1,5 pce, de préférence encore entre 0,5 et 1,4 pce.

La composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement un accélérateur de vulcanisation, qui est de préférence choisi dans le groupe constitué par les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiourées et de leurs mélanges. Avantageusement, l'accélérateur de vulcanisation est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (MBTS), le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI), le disulfure de morpholine, le N-morpholino-2-benzothiazyle sulfénamide (MBS), le dibutylthiourée (DBTU), et de leurs mélanges. De manière particulièrement préférée, l'accélérateur primaire de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS).

Le taux d'accélérateur de vulcanisation est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 10 pce, de préférence de 0,2 à 7pce, de préférence encore de 0,6 à 2 pce.

De manière avantageuse, le ratio pondéral soufre ou donneur de soufre / accélérateur de vulcanisation varie de 0,8 à 1,2.

35

11-4 Plastifiants

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition utilisée dans le flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comporter également, au moins un agent plastifiant, tel qu'une huile (ou huile plastifiante ou huile d'extension) ou une résine plastifiante dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre du flanc externe,

40

particulièrement son intégration dans l'objet pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

On peut utiliser tout type de plastifiant qui peut être une résine ou une huile plastifiant.

5 La dénomination « résine » est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile d'extension ou une huile plastifiante. A température ambiante (23°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à
10 terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides.

De préférence, l'huile plastifiant est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles
15 paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvatés), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles RAE (Residual Aromatic Extract oils), les huiles TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) et les huiles SRAE (Safety Residual Aromatic Extract oils), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates, les polymère
20 liquides et leurs mélanges. De préférence, l'huile plastifiant est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE, les huiles minérales, les polymères liquides et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles
25 RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE, les huiles minérales et leurs mélanges.

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'huile plastifiante est préférentiellement comprise entre 200 et 25 000 g/mol, plus préférentiellement encore comprise entre 300 et 10 000 g/mol. Pour des masses M_n trop basses, il existe un risque
30 de migration de l'huile à l'extérieur de la composition, tandis que des masses trop élevées peuvent entraîner une rigidification excessive de cette composition. Une masse M_n comprise entre 350 et 4 000 g/mol, en particulier entre 400 et 3 000 g/mol, s'est avérée constituer un excellent compromis pour les applications visées, en particulier pour une utilisation dans un flanc externe de pneumatique.

35

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de l'huile plastifiante est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), l'échantillon étant préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage est la chaîne
40 chromatographique « WATERSalliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 1 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 30 min.

On utilise un jeu de deux colonnes « WATERS » de dénomination « STYRAGEL HT6E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 μ l. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

A titre d'exemple d'huiles plastifiantes utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer l'huile MES « Catenex SNR » de la société Shell (Tg de -65°C) ou encore l'huile TDAE « Vivatec 500 » de la société Klaus Dahleke (Tg de -48°C).

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, utilisables en particulier comme agents plastifiants dans des compositions élastomériques. 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, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, 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 par définition miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions élastomériques auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Leur Tg est de préférence supérieure à 0°C, notamment supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 120°C).

De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, « softening point »), température à laquelle le produit, par exemple sous forme de poudre, s'agglutine. La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg.

A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère terpène phénol, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthylstyryène et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement 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 C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/viny-laromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme « terpène » regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, bêta-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-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le paratertiobutylstyrène, 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).

Plus particulièrement, on peut citer les résines choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination « Dercolyte » pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination « Super Nevtac », par Kolon sous dénomination « Hikorez » ou par la société Exxon Mobil sous dénomination « Escorez » pour ce qui concerne les résines coupe C5/ styrène ou résines coupe C5/ coupe C9, par la société Struktol sous dénomination « 40 MS » ou « 40 NS » (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

Lorsqu'il est utilisé, on préfère que le taux de plastifiant dans la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention est compris dans un domaine allant de 2 à 60 pce, préférentiellement de 3 à 50 pce, encore plus préférentiellement de 3 à 30 pce. En dessous du minimum indiqué, la présence de plastifiant n'est pas sensible. Au-delà du maximum préconisé, on s'expose à un risque de cohésion insuffisante de la composition.

Avantageusement, le plastifiant comprend majoritairement, de préférence exclusivement, au moins une huile plastifiante. Avantageusement, le taux d'huile plastifiante dans la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention est

compris dans un domaine allant de 2 à 60 pce, préférentiellement de 3 à 50 pce, encore plus préférentiellement de 3 à 30 pce.

11-5 Additifs divers

5 Les compositions de caoutchouc du flanc externe du pneumatique selon l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, en particulier de flanc externe, comme par exemple des plastifiants autres que ceux précités (telles que des résines plastifiantes), des charges (autres que celles précitées),
10 des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.

11-6 Préparation des compositions de caoutchouc

15 La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les plastifiants, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un masterbatch comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le masterbatch qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de masterbatch, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation.

25 La phase non-productive est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes,

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

40

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 semi-fini (ou profile) de caoutchouc utilisable par exemple comme flanc externe de pneumatique pour vehicule tourisme.

5

La composition peut etre soit a l'etat cru (avant reticulation ou vulcanisation), soit a l'etat cuit (apres reticulation ou vulcanisation), peut etre un produit semi-fini qui peut etre utilise dans un pneumatique.

10

La cuisson peut etre conduite, de maniere connue de l'homme du metier, a une temperature generalement 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 temperature de cuisson, du systeme de reticulation adopte, de la cinetique de reticulation de la composition consideree ou encore de la taille du pneumatique.

15

11-7 Utilisation du flanc externe dans un bandage pneumatique

Le flanc externe precedemment decrite est particulierement bien adaptee a une utilisation comme produit fini ou semi-fini, en caoutchouc, tout particulierement dans un bandage pneumatique pour vehicule automobile tel qu'un vehicule de type deux roues, tourisme ou industriel.

20

On comprendra aisement que, selon les domaines d'application specifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en oeuvre de l'invention peuvent varier, le flanc externe comporte alors plusieurs modes d'utilisation preferentiels.

25

III- EXEM PLES

11-1 Mesures et test utilises

Mesure de la performance Ozone

La resistance a l'ozone des materiaux est mesuree selon la methode suivante : apres cuisson, 10 eprouvettes dites B15 sont soumises a une temperature de 38°C et a un taux d'ozone de 50pphm (parties pour cent millions) pendant une duree de 240 heures.

30

Les eprouvettes dites B15 sont issues d'une plaque MFTR (applee Monsanto) dont les deux bourrelets situes aux extremités servent au maintien de l'eprouvette. Leurs dimensions sont les suivantes : 78.5mm *15mm*1.5mm.

35

Les eprouvettes sont ensuite mises sur un trapèze a differentes elongations allant de 10% a 100% par pas de 10% d'elongation. La valeur d'extension a laquelle l'eprouvette se rompt est prise en compte. Ceci permet un classement des materiaux exprime en pourcentage maximale d'elongation. Plus ce pourcentage est eleve, meilleure est la

40

résistance à l'ozone. Une éprouvette ne rompant pas à 100% d'élongation présente une résistance à l'ozone particulièrement importante.

Propriétés dynamiques (module de cisaillement dynamique (G^*) et module de perte (G''))

5 Les propriétés dynamiques G^* et G'' sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée voulue (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 78,5 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à une température de 23°C et selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête 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 module de perte (G''). Pour le cycle retour, on indique la valeur de G^* à 10 et 20% de déformation, ainsi que la valeur de G'' à 10 et 20% de déformation.

15

Pour plus de lisibilité, les résultats sont indiqués en base 100 (pourcentage), la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une augmentation de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une diminution de la valeur concernée. Autrement dit, un pourcentage supérieur à 100% signifie que le module de perte G'' baisse, indiquant une diminution de l'hystérèse est donc une amélioration de la résistance au roulement. De même, si le module complexe de cisaillement dynamique G^* baisse, alors le pourcentage relatif à G^* augmente. La rigidité est dans ce cas améliorée, notamment pour une utilisation dans une composition de flanc externe pour pneumatique.

25

Profondeur de stries

Pour mesurer la profondeur de stries, on utilise une éprouvette de flanc de pneumatique de section carrée (côté 15 cm) et d'épaisseur 9 mm obtenue par moulage. La cuisson des éprouvettes est réalisée sous une pression de 16 bars pendant 15 minutes à 170°C. L'éprouvette est montée sur la table d'une machine-outil. Sur le porte-outil de la machine, est fixé un cône en acier dur de 7 mm de long dont l'angle au sommet est de 75°. Pour la réalisation des cônes, le rayon de courbure à l'extrémité est spécifié inférieur à 0,1 mm. Les cônes sont nettoyés avant usage. L'enfoncement du cône depuis le point de premier contact (indentation) est de 5 mm. Après obtention de l'enfoncement souhaité, le cône est mis en mouvement parallèle à la plaque de mélange, à une vitesse de 30 mm par seconde. On relève l'aspect des rayures qui apparaissent à l'arrière du cône par suite du déchirement du mélange, à une distance suffisante, de l'ordre du centimètre, du point de premier enfoncement du cône dans le mélange de manière à ce que la rayure observée ne soit pas affectée par un éventuel phénomène transitoire, et devienne indépendante de la longueur glissée.

40

Pour comparer le flanc utilisable selon l'invention avec le flanc témoin, on utilise la microscopie confocale pour mesurer la profondeur des rayures. Chaque mesure par microscopie confocale est réalisée en trois points différents (deux sur le caoutchouc à proximité de la rayure et un au fond de la rayure), où celle-ci est suffisamment ouverte
5 pour que la mesure soit réalisable.

Cette mesure de la profondeur de rayure est réalisée en dix emplacements différents de la rayure, puis la moyenne des dix mesures de profondeur est calculée. Pour plus de lisibilité, les résultats seront indiqués en base 100 (pourcentage), la valeur 100 étant
10 attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une diminution de la valeur concernée.

Ainsi, un pourcentage supérieur à 100% signifie que la rayure est moins profonde que celle du flanc de pneumatique de référence.

15

11-2 Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : 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, l'élastomère diénique,
20 l'élastomère thermoplastique, la charge renforçante, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C.

25 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et l'accélérateur de vulcanisation, sur un mélangeur (homo-finisser) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques
30 (épaisseur de 1 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

Les échantillons ainsi produits ont été cuits pendant 25 minutes à 150°C dans une presse à cloche. Les échantillons ont été analysés après avoir été refroidit 24 heures à
35 température ambiante.

La mise en œuvre des compositions élastomériques est effectuée au moyen d'un mélangeur du type Haake RM 3000 de 360 cm³ avec des palettes de type CAM.

40 11-3 Test de caoutchouterie

Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer l'effet de la substitution du caoutchouc naturel par un élastomère thermoplastique utilisé dans le cadre de la présente invention, sur la résistance aux agressions extérieures. Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le Tableau 1 ci-après.

5

Tableau 1

Ingrédients	A	B
Polybutadiène ⁽¹⁾	65	65
Caoutchouc naturel	35	-
SBS ⁽²⁾	-	35
N550 ⁽³⁾	50	50
Huile ⁽⁴⁾	15	15
Antioxydant ⁽⁵⁾	3	3
Cire anti-ozone ⁽⁶⁾	1	1
Acide stéarique	1	1
Oxyde de zinc ⁽⁷⁾	2,4	2,4
Soufre	1,4	1,4
Accélérateur ⁽⁸⁾	1,4	1,4
Strie	100	132

(1) BR ND ML63

(2) Copolymère bloc comprenant 31% en poids de styrène de série D1101 de la société Kraton

(3) noir de carbone N550 (dénomination selon la norme ASTM D-1765) de la société Cabot

10 (4) Huile MES « Catenex SNR » de la société Shell

(5) Antioxydant « Santoflex 6PPD » de la société Solutia

(6) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax

(7) Oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore)

(8) Accélérateur « Santocure CBS » de la société Solutia

15

On peut constater que le pneumatique selon l'invention pourvu du flanc B présente une résistance à l'agression améliorée par rapport au pneumatique de référence pourvu du flanc A.

20 D'autres exemples ont été réalisés afin de comparer la résistance à l'ozone, l'hystérèse et la rigidité d'une composition conforme à l'invention (CI) à celle d'une composition témoin (TI) classiquement utilisée en flanc externe pour pneumatique, ainsi qu'à une composition témoin (T2) qui diffère de la composition conforme à l'invention par l'utilisation d'un seul type de noir de carbone. Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le Tableau 2 ci-après.

25

Tableau 2

Ingrédients	T1	T2	C1
Polybutadiène ⁽¹⁾	65	75	75
Caoutchouc naturel	35	-	-
TPE ⁽²⁾	-	25	25
N550 ⁽³⁾	50	25	15
N772 ⁽⁹⁾	-	-	15
Huile ⁽⁴⁾	15	15	15
Antioxydant ⁽⁵⁾	3	3	3
Cire anti-ozone ⁽⁶⁾	1	1	1
Acide stéarique	1	1	1
Oxyde de zinc ⁽⁷⁾	2,4	2,4	2,4
Soufre	1,4	1,2	1,2
Accélérateur ⁽⁸⁾	1,4	1,2	1,2
TMQ ⁽¹⁰⁾	1	1	1
Extension maximale (%)	35	80	Pas de rupture
G'' MAX à 23°C	100	150	139
Module G* à 10% de déformation	100	129	115

(1) à (8) : Voir Tableau 1

(9) noir de carbone N772 (dénomination selon la norme ASTM D-1765) de la société Cabot

(10) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ) de la société Lanxess

5

Ces résultats montrent les compositions conformes à l'invention permettent d'améliorer la résistance à l'ozone par rapport aux compositions témoin, tout en autorisant des propriétés dynamiques (la rigidité G* et hystérèse G'') conformes avec une utilisation en flanc externe pour pneumatiques.

10

REVENDEICATIONS

1. Pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant une composition à base d'au moins :
 - 5 - une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C , et un élastomère thermoplastique comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, l'élastomère thermoplastique ne
10 comprenant pas de bloc polyisobutylène,
 - un système de réticulation, et
 - une charge renforçante comprenant un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit premier noir de carbone, et un noir de carbone présentant une surface spécifique BET
15 supérieure ou égale à $35\text{ m}^2/\text{g}$, dit deuxième noir de carbone.
2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le premier noir de carbone présente une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 11 à $35\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 21 à $35\text{ m}^2/\text{g}$.
20
3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile COAN compris dans un domaine allant de 40 à $70\text{ ml}/100\text{g}$, de préférence de 50 à $60\text{ ml}/100\text{g}$.
- 25 4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le deuxième noir de carbone présente une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de plus de $35\text{ m}^2/\text{g}$ à $70\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de plus de $35\text{ m}^2/\text{g}$ à $50\text{ m}^2/\text{g}$.
- 30 5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le deuxième noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile COAN compris dans un domaine allant de plus de $70\text{ ml}/100\text{g}$ à $100\text{ ml}/100\text{g}$, de préférence de 80 à $90\text{ ml}/100\text{g}$.
- 35 6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement, de préférence exclusivement, du noir de carbone.
- 40 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de charge renforçante, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce , de préférence de 5 à 55 pce .

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio massique du premier noir de carbone sur le deuxième noir de carbone est compris dans un domaine allant de 0,1 à 10, de préférence de 0,5 à 2.
- 5 9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique présente une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C.
- 10 10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc élastomère de l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de styrène et de butadiène, et les mélanges de ces élastomères, ces élastomères étant non hydrogénés ou partiellement hydrogénés.
- 15 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polyoléfines, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters, les polyacétals, les polyéthers, les polysulfures de phénylène, les polyfluorés, les polystyrènes, les polycarbonates, les polysulfones, le polyméthylméthacrylate, le
20 polyétherimide, les copolymères thermoplastiques, et les mélanges de ces polymères.
- 25 12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloc thermoplastique de l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, et les mélanges de ces polymères, de préférence choisi parmi les polystyrènes, les polyesters, les polyamides, et les mélanges de ces polymères.
- 30 13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement
35 hydrogéné/styrène (SOE), et les mélanges de ces copolymères.
- 40 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère thermoplastique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères à blocs styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/copolymère butadiène-styrène éventuellement partiellement hydrogéné/styrène (SOE), et les mélanges de ces copolymères.

- 5
15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique dans la composition est compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 5 à 45 pce, plus préférentiellement de 10 à 40 pce.
- 10
16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, de préférence les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène, et leurs mélanges.
- 15
17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polymères butadiéniques ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à -50°C, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 50 à 99 pce, de préférence de 55 à 95 pce, plus préférentiellement de 60 à 90 pce.
- 20
18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le système de réticulation est à base de soufre moléculaire et/ou d'agent donneur de soufre.
- 25
19. Pneumatique selon la revendication 18, dans lequel le taux de soufre ou de donneur de soufre, dans la composition, est compris entre 0,5 et 2 pce, de préférence compris entre 0,5 et 1,5 pce, de préférence encore entre 0,5 et 1,4 pce.