

WO 2016/202646 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT

(43) Date de la publication internationale  
22 décembre 2016 (22.12.2016)



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/202646 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
*B60C 1/00* (2006.01)      *C08L 53/02* (2006.01)  
*C08L 9/06* (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2016/062911

(22) Date de dépôt international :  
7 juin 2016 (07.06.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1555571      18 juin 2015 (18.06.2015)      FR

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

(72) Inventeur : CHOUVEL, Christophe; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Titre : TYRE PROVIDED WITH A TREAD COMPRISING A DIENE ELASTOMER AND THERMOPLASTIC ELASTOMER SYSTEM

(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU D'UNE BANDE DE ROULEMENT COMPRENNANT UN ELASTOMERE DIENIQUE ET UN SYSTEME D'ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES

(57) Abstract : The invention relates to a tyre comprising a tread, a crown with a crown ply, two sidewalls, two beads, a carcass ply anchored to the two beads and extending from one sidewall to the other. The tyre is characterised in that the tread comprises a composition comprising at least one diene elastomer, at a concentration of between 35 et 99 phr (parts per hundred parts of rubber), a thermoplastic elastomer system, at a total concentration of between 1 and 65 phr, said thermoplastic elastomer system comprising at least two block copolymers, known as polystyrene and poly(butadiene-styrene) block copolymers, each comprising at least one elastomer block of the optionally-hydrogenated butadiene-styrene statistical copolymer type and at least one styrene-type thermoplastic block, one of said two polystyrene and poly(butadiene-styrene) block copolymers being hydrogenated such that between 95 and 100 mol% of the double bonds in the butadiene portion are hydrogenated, the latter being referred to as essentially hydrogenated polystyrene and poly(butadiene-styrene) block copolymers.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un pneumatique comprenant une bande de roulement, un sommet avec une armature de sommet, deux flancs, deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets et s'étendant d'un flanc à l'autre, caractérisé en ce que la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins un élastomère diénique, à un taux compris entre 35 et 99 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), un système d'élastomère thermoplastique, à un taux total compris entre 1 et 65 pce, ledit système d'élastomère thermoplastique comprenant au moins deux copolymères blocs, dits copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène), comprenant chacun au moins un bloc élastomère de type copolymère statistique butadiénique-styrénique éventuellement hydrogéné et, au moins un bloc thermoplastique de type styrénique, l'un des deux copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) étant hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées, ce dernier étant dit copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné.

**Pneumatique pourvu d'une bande de roulement comprenant un élastomère diénique et un système d'élastomères thermoplastiques**

[0001] La présente invention est relative aux pneumatiques munis d'une bande de roulement.

[0002] Dans un pneumatique conventionnel, la bande de roulement comprend à titre d'élastomère, des élastomères diéniques. Ce type de bande de roulement est bien connu et décrit dans de nombreux documents.

[0003] Dans quelques documents, il a été décrit des bandes de roulement comprenant un mélange d'élastomère diénique et d'élastomère thermoplastique. Par exemple, le document WO 2010/105984 décrit des compositions de bande de roulement comprenant un copolymère styrène-butadiène (SBR), un polybutadiène (BR) et un élastomère thermoplastique styrénique (TPS) insaturé ainsi qu'une charge renforçante pour améliorer la résistance à l'usure des pneumatiques.

[0004] Dans le cadre du compromis entre l'amélioration de la résistance au roulement et de l'amélioration de l'adhérence des pneumatiques sur sol mouillé, les demanderesses ont décrit précédemment dans le document WO 2012/152686 un pneumatique muni d'une bande de roulement comprenant au moins un élastomère thermoplastique, ledit élastomère thermoplastique étant un copolymère bloc comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et le taux total d'élastomère thermoplastique étant compris dans un domaine variant de 65 à 100 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère). En particulier, les demanderesses ont décrit une bande de roulement comprenant comme élastomère thermoplastique le copolymère tribloc styrène-isoprène-styrène (SIS) comme permettant une diminution de la résistance au roulement par rapport aux bandes de roulement de composition classique.

[0005] Un objectif constant des manufacturiers de pneumatique demeure d'améliorer un équilibre de performances difficiles à concilier, à savoir la résistance au roulement des pneumatiques et leur adhérence sur sol mouillé.

- 2 -

**[0006]** A présent, les demanderesses ont trouvé de manière surprenante qu'un pneumatique pourvu d'une bande de roulement comprenant un système d'élastomères thermoplastiques spécifiques et un élastomère diénique permettait d'obtenir un excellent équilibre entre la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé.

5       **[0007]** L'invention a donc pour objet un pneumatique comprenant une bande de roulement, un sommet avec une armature de sommet, deux flancs, deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets et s'étendant d'un flanc à l'autre, caractérisé en ce que la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins un élastomère diénique, à un taux compris entre 35 et 99 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), et un système d'élastomère thermoplastique, à un taux total compris entre 1 et 65 pce, ledit système d'élastomère thermoplastique comprenant au moins deux copolymères blocs, dits copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène), comprenant chacun au moins un bloc élastomère de type copolymère statistique butadiènique-styrénique éventuellement hydrogéné et, au moins un bloc thermoplastique de type styrénique, l'un des deux copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) étant hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées, ce dernier étant dit copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné.

10      15

20       **[0008]** De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 40 à 90 pce et le taux d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 10 à 60 pce. Préférentiellement, le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 50 à 80 pce et le taux d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 20 à 50 pce. Plus préférentiellement, le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 55 à 70 pce et le taux d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 30 à 45 pce.

25

30       **[0009]** Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la masse moléculaire moyenne en nombre des copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol.

- 3 -

[0010] Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel les blocs poly(butadiène-styrène) des copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les poly(butadiène-styrène) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C.

5 [0011] Préférentiellement encore, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel les blocs poly(butadiène-styrène) ont une teneur en styrène comprise dans un domaine allant de 10 à 60%. De préférence, les blocs poly(butadiène-styrène) ont une teneur en liaisons -1,2 pour la partie butadiénique comprise dans un domaine allant de 4% à 75% molaire, et une teneur en liaisons -1,4 comprise dans un  
10 domaine allant de 20% à 96% molaire.

[0012] De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le copolymère bloc essentiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 96 à 100 % molaire, et de préférence de 98 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

15 [0013] Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le système d'élastomère thermoplastique comprend en plus du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné, un copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) dit partiellement hydrogéné, hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 25 à 95 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.  
20 Préférentiellement, le copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 25 à 80 % molaire, et de préférence de 40 à 70 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

25 [0014] Préférentiellement encore, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le système d'élastomère thermoplastique comprend de 20 à 50 pce, de préférence de 25 à 35 pce, de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné et de 1 à 15 pce, de préférence de 3

à 10 pce, de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné.

**[0015]** De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le ou les blocs thermoplastiques styréniques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à 80°C, et, dans le cas d'un bloc thermoplastique semi cristallin, une température de fusion supérieure à 80°C. De préférence, la fraction de bloc thermoplastique styrénique dans le copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) est comprise dans un domaine allant de 5 à 70 %. De préférence, le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polystyrènes, préférentiellement parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les styrènes substitués et leurs mélanges ; et plus préférentiellement, parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les méthylstyrènes, le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes, le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers. Très préférentiellement, le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène, le diphenyléthylène, le para-tertio-butylstyrène, l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,4,6-trichlorostyrène, l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène, le 2,4,6-tribromostyrène, l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène, le 2,4,6-trifluorostyrène, le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers. Plus préférentiellement, le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont obtenus à partir de polystyrène non substitué.

**[0016]** Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique (c'est-à-dire le ou les élastomères diéniques)

- 5 -

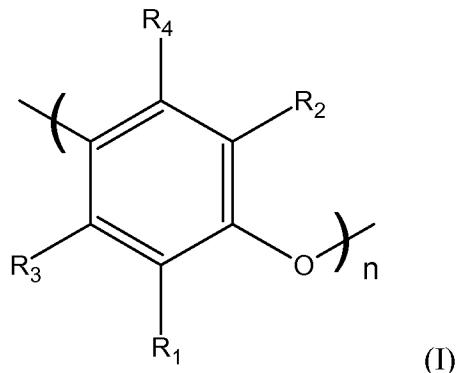
est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques essentiellement insaturés, et les mélanges de ces derniers. De préférence, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, les copolymères obtenus 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, et les mélanges de ces derniers. Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De manière très préférentielle, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et de styrène.

[0017] De manière préférentielle également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de la bande de roulement comprend en outre de la charge renforçante, à un taux inférieur à 80 pce, de préférence inférieur à 60 pce. De préférence, le taux de charge renforçante est de 3 à 50 pce, de préférence de 5 à 40 pce. Préférentiellement, la charge renforçante est du noir de carbone et/ou de la silice. Selon un mode de réalisation préféré, la charge renforçante majoritaire est de la silice. Alternativement et préférentiellement également, la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone.

[0018] Selon un mode de réalisation préférentiel, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de la bande de roulement comprend en outre une résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués, à un taux compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 2 à 40 pce. Préférentiellement le taux de ladite résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est compris dans un domaine allant de 2 à 30 pce, de préférence de 2 à 20 pce. De préférence, la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués présente une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, comprise dans un domaine allant de 0 à 280°C, de préférence de 5 à 250°C. Préférentiellement également, la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un

- 6 -

composé comprenant majoritairement des motifs polyphénylène de formule générale (I) :



dans laquelle :

- 5 - R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment les uns des autres des groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements hydrogène, hydroxy, alkoxy, halogène, amino, alkylamino, dialkylamino ou les groupements hydrocarbonés comportant au moins 2 atomes de carbone, éventuellement interrompus par des hétéroatomes et éventuellement substitués ; R1 et R3 d'une part et R2 et R4 d'autre part pouvant former
- 10 ensemble avec les atomes de carbones auxquels ils se rattachent un ou plusieurs cycles accolés au cycle benzénique du composé de formule (I) ,
- n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 300.

[0019] Selon ce même mode de réalisation préférentiel, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel R1 et R2 représentent un groupement alkyle et en particulier un groupe méthyle ; et R3 et R4 représentent des atomes d'hydrogène. Également préférentiellement, la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un composé comprenant majoritairement des motifs polyphénylène de formule générale (I) dans laquelle n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 50, de préférence de 5 à 30, mieux de 6 à 20. Préférentiellement encore selon ce mode de réalisation, la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un composé comprenant à plus de 80% en poids, de préférence à plus de 95% en poids, des motifs polyphénylène de formule générale (I).

- 7 -

[0020] De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de la bande de roulement ne comprend pas de système plastifiant ou en comprend avec un taux total de plastifiant inférieur à 20 pce, de préférence inférieur à 15 pce. Plus préférentiellement, la composition de la bande de roulement ne comprend pas de système plastifiant autre que l'éventuelle résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther, ou en comprend avec un taux total de plastifiant inférieur à 10 pce, de préférence inférieur à 5 pce.

[0021] De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition de la bande de roulement comprend en 10 outre un système de réticulation.

[0022] L'invention concerne plus particulièrement les pneumatiques destinés à équiper des véhicules sans moteur tels que les bicyclettes, ou des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

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

[0023] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les 20 pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

[0024] Par ailleurs, le terme « pce » (en anglais « phr ») signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomère, thermoplastiques et non thermoplastiques confondus. Au sens de la présente invention, les élastomères thermoplastiques (TPE) font partie des élastomères.

[0025] 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).

[0026] Enfin, lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente 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. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

### 1. Composition de la bande de roulement

[0027] Le pneumatique selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre une bande de roulement, un sommet avec une armature de sommet, deux flancs, deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets et s'étendant d'un flanc à l'autre, dans lequel la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins un élastomère diénique, à un taux compris entre 35 et 99 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), et un système d'élastomère thermoplastique, à un taux total compris entre 1 et 65 pce, ledit système d'élastomère thermoplastique comprenant au moins deux copolymères blocs, dits copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène), comprenant chacun au moins un bloc élastomère de type copolymère statistique butadiènique-styrénique éventuellement hydrogéné et, au moins un bloc thermoplastique de type styrénique, l'un des deux copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) étant hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées, ce dernier étant dit copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné.

#### 1.1 Elastomère thermoplastique (TPE) spécifique à blocs SBR et PS

[0028] De manière générale, les élastomères thermoplastiques (en abrégé « TPE ») ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ce

sont des copolymères à blocs, constitués de blocs rigides, thermoplastiques, reliés par des blocs souples, élastomères.

[0029] Pour les besoins de l'invention, ledit système d'élastomère thermoplastique comprend au moins deux copolymères blocs, dits copolymères à blocs polystyrène (noté « PS ») et poly(butadiène-styrène) (noté « SBR »), comprenant chacun au moins un bloc élastomère de type copolymère statistique butadiènique-styrénique éventuellement hydrogéné et, au moins un bloc thermoplastique de type styrénique, l'un des deux copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) étant hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées, ce dernier étant dit copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné. Dans ce qui suit, lorsqu'il est fait référence à un bloc SBR, il s'agit donc d'un bloc élastomérique majoritairement (c'est-à-dire à plus de 50% en poids, de préférence à plus de 80 % en poids) composé d'un copolymère statistique de butadiène et de styrène, ce copolymère pouvant ou non être hydrogéné, et, lorsqu'il est fait référence à un bloc styrénique, il s'agit d'un bloc composé majoritairement (c'est-à-dire à plus de 50% en poids, de préférence à plus de 80 % en poids) d'un polymère styrénique tel qu'un polystyrène.

[0030] Sauf mention spécifique dans ce qui suit, les informations données pour les TPE à blocs SBR et PS, dits aussi copolymères à blocs polystyrène (PS) et poly(butadiène-styrène) (SBR), sont valables pour tous les copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) du système d'élastomère thermoplastique, c'est-à-dire, quel que soit leur niveau d'hydrogénéation, qu'ils soient essentiellement hydrogénés ou partiellement hydrogénés voire non hydrogénés.

#### 1.1.1. Structure des TPE à blocs SBR et PS

[0031] La masse moléculaire moyenne en nombre (notée Mn) des TPE à blocs SBR et PS est préférentiellement comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 40 000 et 400 000 g/mol. En dessous des minima indiqués, la cohésion entre les chaînes d'élastomère SBR du TPE à blocs SBR et PS, notamment en raison de sa dilution éventuelle (en présence d'une huile d'extension),

- 10 -

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 Mn trop élevée peut être pénalisante pour la mise en oeuvre. Ainsi, on a constaté qu'une valeur comprise dans un domaine de 50 000 à 300 000 g/mol et mieux, de 60 000 à 150 000 5 était particulièrement bien adaptée, notamment à une utilisation du TPE à blocs SBR et PS dans une composition pour bande de roulement de pneumatique.

[0032] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) des élastomères TPE à blocs SBR et PS est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). 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/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. 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 molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène. Les 10 conditions sont adaptables par l'homme du métier.

[0033] La valeur de l'indice de polydispersité Ip (rappel :  $Ip = Mw/Mn$  avec Mw masse moléculaire moyenne en poids et Mn masse moléculaire moyenne en nombre) 25 des TPE à blocs SBR et PS est de préférence inférieure à 3 ; plus préférentiellement inférieure à 2 et encore plus préférentiellement inférieure à 1,5.

[0034] De manière connue, les TPE à blocs SBR et PS présentent deux pics de température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418), la température la plus basse étant relative à la partie élastomère SBR du TPE à blocs SBR et PS, et la 30 température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique PS du TPE à blocs

SBR et PS. Ainsi, les blocs souples SBR des TPE à blocs SBR et PS se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides PS ont une Tg supérieure à 80°C.

[0035] Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à la température de transition vitreuse des TPE à blocs SBR et PS, il s'agit de la Tg relative au bloc élastomère SBR. Les TPE à blocs SBR et PS présentent préférentiellement une température de transition vitreuse ("Tg") qui est préférentiellement inférieure ou égale à 25°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Une valeur de Tg supérieure à ces minima peut diminuer les performances de la bande de roulement lors d'une utilisation à très basse température ; pour une telle utilisation, la Tg des TPE à blocs SBR et PS est plus préférentiellement encore inférieure ou égale à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg des TPE à blocs SBR et PS est supérieure à -100°C.

[0036] Les TPE à blocs SBR et PS 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 15000 g/mol. Ces TPE à blocs SBR et PS peuvent être par exemple des copolymères diblocs, comprenant un bloc thermoplastique et un bloc élastomère. Ce sont souvent aussi des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient souvent au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités butadiène/styrène pour un copolymère blocs styrène/ SBR/ styrène).

[0037] Les TPE à blocs SBR et PS peuvent aussi comprendre 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 TPE à blocs SBR et PS seront appelés TPE à blocs SBR et PS multiblocs par la suite, et sont un enchaînement blocs élastomères – blocs thermoplastiques.

[0038] Selon une première variante, le TPE à blocs SBR et PS se présente sous une forme linéaire. Par exemple, le TPE à blocs SBR et PS est un copolymère dibloc : bloc

PS / bloc SBR. Le TPE à blocs SBR et PS peut aussi être un copolymère tribloc : bloc PS / bloc SBR / bloc PS, c'est-à-dire un bloc élastomère central et de deux blocs thermoplastiques terminaux, à chacune des deux extrémités du bloc élastomère. Egalement, le TPE à blocs SBR et PS multibloc peut être un enchaînement linéaire de 5 blocs élastomères SBR – blocs thermoplastiques PS.

[0039] Selon une autre variante de l'invention, le TPE à blocs SBR et PS utile pour les besoins de l'invention se présente sous une forme étoilée à au moins trois branches. Par exemple, le TPE à blocs SBR et PS peut alors se composer d'un bloc élastomère SBR étoilé à au moins trois branches et d'un bloc thermoplastique PS, situé à l'extrémité 10 de chacune des branches du bloc élastomère SBR. Le nombre de branches de l'élastomère central peut varier, par exemple de 3 à 12, et de préférence de 3 à 6.

[0040] Selon une autre variante de l'invention, le TPE à blocs SBR et PS se présente sous une forme branchée ou dendrimère. Le TPE à blocs SBR et PS peut alors se composer d'un bloc élastomère SBR branché ou dendrimère et d'un bloc 15 thermoplastique PS, situé à l'extrémité des branches du bloc élastomère dendrimère.

#### 1.1.2. Nature des blocs élastomères

[0041] Les blocs élastomères du TPE à blocs SBR et PS pour les besoins de l'invention, peuvent être tous les élastomères de type copolymère statistique de butadiène et de styrène (SBR) connus de l'homme de l'art.

20 [0042] La fraction de bloc élastomère SBR dans le TPE à blocs SBR et PS est comprise dans un domaine allant de 30 à 95 %, préférentiellement de 40 à 92 %, plus préférentiellement de 50 à 90%.

25 [0043] Ces blocs SBR possèdent de préférence une Tg (température de transition vitreuse) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, inférieure à 25°C, préférentiellement inférieure à 10°C, plus préférentiellement inférieure à 0°C et très préférentiellement inférieure à -10°C. De manière préférentielle également, la Tg des blocs SBR est supérieure à -100°C. Conviennent notamment, les blocs SBR ayant une Tg comprise entre 20°C et -70°C et plus particulièrement entre 0°C et -50°C.

- 13 -

[0044] 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.

5 [0045] 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).

10 [0046] Selon le taux d'hydrogénéation du bloc SBR, la teneur en double liaison de la partie butadiénique du bloc SBR peut diminuer jusqu'à une teneur de 0% molaire pour un bloc SBR totalement hydrogéné.

15 [0047] Selon l'invention, le système d'élastomère thermoplastique comprend au moins un copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné, c'est-à-dire hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

20 [0048] La détermination du taux d'hydrogénéation est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une Cryosonde <sup>1</sup>H-X 5 mm. L'expérience RMN <sup>1</sup>H 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 25mg) sont solubilisés dans le CS<sub>2</sub> environ 1mL, 100µl de cyclohexane deutéré sont ajouté pour faire le lock pendant l'acquisition. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du CS<sub>2</sub> δppm <sup>1</sup>H à 7.18 ppm référencé sur le TMS (δppm <sup>1</sup>H à 0ppm). Le spectre RMN 1H permet de quantifier la microstructure par intégration des massifs de signaux caractéristiques des différents motifs :

- Le styrène provenant du SBR et des blocs polystyrène. Il est quantifiable dans la zone des aromatiques entre 6,0ppm et 7,3ppm pour 5 protons (en retirant l'intégrale du signal de l'impureté du CS2 à 7,18ppm).

- 14 -

- Le PB1-2 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 4,6ppm et 5,1ppm pour 2 protons.
  - Le PB1-4 provenant du SBR. Il est quantifiable dans la zone des éthyléniques entre 5,1ppm et 6,1ppm pour 2 protons et en supprimant 1 proton du motif PB1-2.
- 5        - Le PB1-2 hydrogéné provenant de l'hydrogénéation et ne présentant que des protons aliphatiques. Les CH<sub>3</sub> pendant du PB1-2 hydrogéné ont été identifiés et sont quantifiables dans la zone des aliphatiques entre 0,4 et 0,8ppm pour 3 protons.
- 10      - Le PB1-4 hydrogéné provenant de l'hydrogénéation et ne présentant que des protons aliphatiques. Il sera déduit par soustraction des protons aliphatiques des différents motifs en le considérant pour 8 protons.
- [0049]** 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 + 15 Intégrale 1H du PB1-2 hydrogéné + Intégrale 1H du PB1-4 hydrogéné).
- [0050]** De préférence, le copolymère bloc essentiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 96 à 100 % molaire, et de préférence de 98 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.
- 20      **[0051]** Selon un mode préférentiel, le système d'élastomère thermoplastique comprend en plus du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné, un copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) dit partiellement hydrogéné, hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 25 à 95 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées. Préférentiellement, le copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 25 à 80 % molaire, et de préférence de 40 à 70 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.
- 25

- 15 -

[0052] Au sens de la présente invention, la partie styrénique des blocs SBR peut être composée par des monomères choisis parmi les monomères styréniques, et notamment choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les styrènes substitués et leurs mélanges. Parmi les styrènes substitués, on choisira préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par les méthylstyrènes (préférentiellement l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène et le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène et le diphenyléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (préférentiellement l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène et le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (préférentiellement l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène et les 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (préférentiellement l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène et les 2,4,6-trifluorostyrène), le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers.

[0053] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, les blocs élastomères du TPE à blocs SBR et PS présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre ("Mn") allant de 25 000 g/mol à 350 000g/mol, de préférence de 35 000 g/mol à 250 000 g/mol de manière à conférer au TPE à blocs SBR et PS de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en bande de roulement de pneumatique.

[0054] Le bloc élastomère peut également être constitué de plusieurs blocs élastomères tels que définis ci-dessus.

#### 1.1.3. Nature des blocs thermoplastiques

[0055] On utilisera pour la définition des blocs thermoplastiques la caractéristique de température de transition vitreuse (Tg) du bloc rigide thermoplastique. Cette caractéristique est bien connue de l'homme du métier. Elle permet notamment de choisir la température de mise en œuvre industrielle (transformation). Dans le cas d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) amorphe, la température de mise en œuvre est

choisie sensiblement supérieure à la Tg. Dans le cas spécifique d'un polymère (ou d'un bloc de polymère) semi-cristallin, on peut observer une température de fusion alors supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, c'est plutôt la température de fusion (Tf) qui permet de choisir la température de mise en œuvre du polymère (ou bloc de polymère) considéré. Ainsi, par la suite, lorsqu'on parlera de « Tg (ou Tf, le cas échéant) », il faudra considérer qu'il s'agit de la température utilisée pour choisir la température de mise œuvre.

**[0056]** Pour les besoins de l'invention, les élastomères TPE à blocs SBR et PS comprennent un ou plusieurs bloc(s) thermoplastique(s) ayant de préférence une Tg (ou Tf, le cas échéant) supérieure ou égale à 80°C et constitué(s) à partir de monomères styréniques polymérisés (PS). Préférentiellement, ce bloc thermoplastique a une Tg (ou Tf, le cas échéant) comprise dans un domaine variant de 80°C à 250°C. De préférence, la Tg (ou Tf, le cas échéant) de ce bloc thermoplastique est préférentiellement de 80°C à 200°C, plus préférentiellement de 80°C à 180°C.

**[0057]** La fraction de bloc thermoplastique PS dans le TPE à blocs SBR et PS est comprise dans un domaine allant de 5 à 70 %, préférentiellement de 8 à 60 %, plus préférentiellement de 10 à 50%.

**[0058]** Les blocs thermoplastiques du TPE à blocs SBR sont des blocs polystyrènes. Les polystyrènes préférentiels sont obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les styrènes substitués et leurs mélanges. Parmi les styrènes substitués, on choisira préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par les méthylstyrènes (préférentiellement l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène et le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène et le diphenyléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (préférentiellement l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène et le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (préférentiellement l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène et le 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (préférentiellement l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-

difluorostyrène et le 2,4,6-trifluorostyrène), le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers.

**[0059]** De manière très préférentielle, les blocs thermoplastiques du TPE à blocs SBR sont des blocs obtenus à partir de polystyrène non substitué.

5 **[0060]** Selon une variante de l'invention, le bloc polystyrène tel que défini ci-dessus peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère de manière à former un bloc thermoplastique ayant une Tg (ou Tf, le cas échéant) telle que définie ci-dessus.

10 **[0061]** 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 4 à 14 atomes de carbone, et les monomères de type vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

15 **[0062]** Selon l'invention, les blocs thermoplastiques du TPE à blocs SBR et PS présentent au total, une masse moléculaire moyenne en nombre ("Mn") allant de 5 000 g/mol à 150 000g/mol, de manière à conférer au TPE à blocs SBR et PS de bonnes propriétés élastomériques et une tenue mécanique suffisante et compatible avec l'utilisation en bande de roulement de pneumatique.

**[0063]** Le bloc thermoplastique peut également être constitué de plusieurs blocs thermoplastiques tels que définis ci-dessus.

#### 1.1.4. Exemples de TPE à blocs SBR et PS

20 **[0064]** A titre d'exemples d'élastomères TPE à blocs SBR et PS commercialement disponibles, on peut citer les élastomères de type SOE, commercialisés par la société Asahi Kasei sous la dénomination « SOE S1611 », « SOE L605 » ou encore « SOE L606 ».

25 **[0065]** Parmi eux, on classera par exemple comme essentiellement hydrogéné le SOE « SOE L606 » de la société Asahi Kasei avec 0,6% de polybutadiène, 49,7% de polybutadiène hydrogéné (c'est-à-dire 98,8% d'hydrogénéation), et 49,7% de styrène.

**[0066]** On classera par exemple comme partiellement hydrogéné, le SOE « SOE S1611 » de la société Asahi Kasei avec 19,7% de polybutadiène, 18,6% de polybutadiène hydrogéné (soit 48,5% d'hydrogénéation), et 61,7% de styrène.

#### 1.1.5. Quantité de TPE à blocs SBR et PS

5       **[0067]** Dans la composition de bande de roulement du pneumatique de l'invention, l'élastomère TPE (c'est à dire le ou les élastomères TPE) à blocs SBR et PS représente entre 1 et 65%, de préférence de 10 à 60% en poids, plus préférentiellement de 20 à 50% et très préférentiellement de 30 à 45% en poids de l'ensemble des élastomères présents dans la composition élastomère.

10      **[0068]** Ainsi, la quantité d'élastomère TPE à blocs SBR et PS est comprise dans un domaine qui varie entre 1 et 65 pce, préférentiellement de 10 à 60 pce, mieux de 20 à 50 pce et notamment de 30 à 45 pce. En effet, avec une quantité d'élastomère TPE à blocs SBR et PS inférieure à 1 pce l'effet sur la diminution de la résistance au roulement est peu notable tandis qu'au-delà de 65 pce d'élastomère TPE à blocs SBR et PS, la composition prend une nature thermoplastique avec pour conséquence une très forte évolution des propriétés avec la température.

15      **[0069]** Préférentiellement, le système d'élastomère thermoplastique comprend de 20 à 50 pce, de préférence de 25 à 35, de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné et de 1 à 15 pce, de préférence de 3 à 10 pce de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné.

#### 1.2 Elastomère Diénique

20      **[0070]** La composition de la bande de roulement selon l'invention, comporte au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) caoutchouc diénique. Le taux total d'élastomère diénique est compris entre 35 et 99 pce, de préférence dans un domaine variant de 40 à 90 pce, préférentiellement de 50 à 80 pce, plus préférentiellement de 55 à 70 pce.

**[0071]** Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e. ; un

homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone carbone, conjuguées ou non).

**[0072]** Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés".

5       **[0073]** On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en mole). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant 10 un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

**[0074]** C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha oléfines type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

15      **[0075]** Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelque soit la catégorie ci-dessus, susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

- (a)     - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 20    (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;
- 25    (c)    - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

5 [0076] Tout type d'élastomère diénique peut être utilisé dans l'invention. Lorsque la composition contient un système de vulcanisation, on utilise de préférence, des élastomères essentiellement insaturés, en particulier des types (a) et (b) ci-dessus, pour la fabrication de la bande de roulement du pneumatique selon la présente invention.

10 [0077] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

15 [0078] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent 20 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 à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique 25 renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alkoxy silane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou 30 encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6

- 21 -

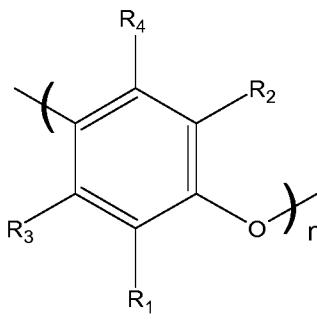
503 973). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

### 1.3. Résine PPE

5 [0079] Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement selon l'invention. De manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre en outre une résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués (en abrégé « résine PPE »). Ce type de composé est décrit par exemple dans l'encyclopédie « Ullmann's encyclopédia of industrial chemistry » éditée par VCH, vol A 21, pages 605-614, 5e 10 édition, 1992.

15 [0080] La résine PPE utilisable selon l'invention présente préférentiellement une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999 comprise dans un domaine allant de 0 à 280°C, de préférence de 5 à 250°C et plus préférentiellement de 5 à 220°C. En dessous de 0°C, la résine PPE ne permet pas un décalage de Tg suffisant dans la composition la comprenant et au-dessus de 280°C, on peut rencontrer des problèmes de fabrication notamment pour obtenir un mélange homogène.

[0081] De préférence, la résine PPE est un composé comprenant majoritairement des motifs polyphénylène de formule générale (I) :



20

(I)

dans laquelle :

- R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment les uns des autres des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ; les groupements hydroxy, alkoxy,

- 22 -

halogène, amino, alkylamino, dialkylamino ; les groupements hydrocarbonés comportant au moins 2 atomes de carbone, éventuellement interrompus par des hétéroatomes et éventuellement substitués ; R1 et R3 d'une part et R2 et R4 d'autre part peuvent former ensemble avec les atomes de carbones auxquels ils se rattachent un ou plusieurs cycles  
5 accolés au cycle benzénique du composé de formule (I)

- n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 300.

**[0082]** Préférentiellement, R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment les uns des autres des groupements identiques ou différents choisis parmi :

- l'hydrogène

- 10 - les groupements hydroxy, alkoxy, halogène, amino, alkylamino, dialkylamino,  
- les groupements alkyles linéaire, ramifiés ou cycliques, comprenant de 1 à 25 atomes de carbone (de préférence de 2 à 18), éventuellement interrompus par des hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alkoxy, amino, alkylamino, dialkylamino, ou halogène.  
15 - les groupements aryles comprenant de 6 à 18 atomes de carbones (de préférence de 6 à 12), éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alkoxy, amino, alkylamino, dialkylamino, alkyle, ou halogène.

**[0083]** Plus préférentiellement, R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment les uns des autres des groupements identiques ou différents choisis parmi :

- 20 - l'hydrogène  
- les groupements hydroxy, alkoxy comportant de 1 à 6 atomes de carbone, halogène, amino, alkylamino comportant de 1 à 6 atomes de carbone, dialkylamino comportant de 2 à 12 atomes de carbone,  
- les groupements alkyles linéaire, ramifiés ou cycliques, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone (de préférence de 2 à 6), éventuellement interrompus par des hétéroatomes et éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alkoxy comportant de 1 à 6

atomes de carbone, amino, alkylamino comportant de 1 à 6 atomes de carbone, dialkylamino comportant de 2 à 12 atomes de carbone, ou halogène,

- les groupements aryles comprenant de 6 à 18 atomes de carbones (de préférence de 6 à 12), éventuellement substitués par des groupements hydroxy, alkoxy comportant de 1 à 6 atomes, amino, alkylamino comportant de 1 à 6 atomes, dialkylamino comportant de 2 à 12 atomes de carbone, alkyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone, ou halogène.
- 5      amino, alkylamino comportant de 1 à 6 atomes, dialkylamino comportant de 2 à 12 atomes de carbone, alkyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone, ou halogène.

**[0084]** Encore plus préférentiellement, R1 et R2 représentent un groupement alkyle et en particulier un groupe méthyle ; et R3 et R4 représentent des atomes d'hydrogène. Dans ce cas, la résine PPE est un poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther).

10     **[0085]** De manière préférentielle également, n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 50, plus préférentiellement de 5 à 30, de préférence de 6 à 20.

**[0086]** De préférence, la résine PPE est un composé comprenant à plus de 80% en poids, et plus préférentiellement encore à plus de 95% en poids, des motifs polyphénylène de formule générale (I).

15     **[0087]** A titre d'exemples, on peut citer le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther) et notamment le « Noryl SA 120 » de la société Sabic ou le « Xyron S202 » de la société Asahi Kasei.

20     **[0088]** De manière connue, les résines PPE ont des masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) variables notamment d'environ 1000 à 45000 g/mol, le plus souvent de 15000 à 45000 g/mol, la Mn étant mesurée de manière connue de l'homme de l'art par SEC (encore nommée GPC, comme dans la référence US4588806, colonne 8). Pour les besoins de l'invention on préfère pour la composition de l'invention une résine PPE possédant une masse Mn comprise dans un domaine variant de 10000 à 45000 g/mol, préférentiellement de 15000 à 40000 g/mol, et plus préférentiellement de 25000 à 40000 g/mol.

25

**[0089]** Préférentiellement, la valeur de l'indice de polydispersité Ip (rappel :  $Ip = Mw/Mn$  avec Mw masse moléculaire moyenne en poids et Mn masse moléculaire moyenne en nombre) de la résine PPE est inférieure ou égale à 5, plus

préférentiellement inférieure ou égale à 3 et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 2.

5 [0090] Lorsqu'elle est présente dans la composition, le taux de résine PPE dans la composition est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, plus préférentiellement de 2 à 40 pce, plus préférentiellement encore de 2 à 30 pce et très préférentiellement de 2 à 20 pce.

#### 1.4. Charge nanométrique ou renforçante

10 [0091] Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement selon l'invention. De manière préférentielle, la composition selon l'invention peut comprendre en outre une charge renforçante.

15 [0092] Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge habituellement utilisée pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice. Préférentiellement pour les besoins de l'invention, la charge renforçante majoritaire pourra être de la silice, ou alternativement du noir de carbone.

20 [0093] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772), voire même N990.

25 [0094] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de

pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ( $-OH$ ) à sa surface.

5 [0095] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que 10 décrites ci-après.

[0096] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice ( $SiO_2$ ), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine ( $Al_2O_3$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes 15 deux inférieures à  $450\text{ m}^2/g$ , de préférence de  $30$  à  $400\text{ m}^2/g$ . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Degussa, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, 20 les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

[0097] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère, on peut par exemple utiliser de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels. 25

[0098] Le taux volumique de charge renforçante, optionnelle, dans la composition (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de  $0$  à  $20\%$ , ce qui correspond à un taux de  $0$  à  $50$  pce pour une

composition sans plastifiant. Préférentiellement la composition comprend moins de 80 pce de charge renforçante (notamment entre 1 et 80 pce), de préférence moins de 60 pce (notamment entre 1 à 60 pce), plus préférentiellement un taux compris dans un domaine allant de 3 à 50 pce, mieux de 5 à 40 pce.

5    1.5. Plastifiants

[0099]    Les élastomères décrits précédemment sont suffisants à eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement selon l'invention.

10    [00100]    Ainsi, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition élastomère précédemment décrite ne comporte pas d'agent plastifiant de type huile ou résine thermoplastique autre qu'une éventuelle résine PPE, ou, si elle en comporte, elle en comporte moins de 20 pce (notamment entre 0,5 et 20 pce), de préférence moins de 15 pce (notamment entre 0,5 et 15 pce), plus préférentiellement moins de 10 pce (notamment entre 0,5 et 10 pce), mieux, moins de 5 pce (notamment entre 0,5 et 5 pce). De manière préférentielle également la composition ne comprend pas d'agent plastifiant autre qu'une éventuelle résine PPE. De manière connue de l'homme du métier, on appelle agent plastifiant une huile (ou huile plastifiante ou huile d'extension) ou une résine plastifiante dont la fonction est de faciliter la mise en œuvre de la bande de roulement, particulièrement son intégration au pneumatique par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

20    [00101]    On peut utiliser toute huile, de préférence à caractère faiblement polaire, apte à étendre, plastifier des élastomères, notamment thermoplastiques. 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 terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides. On peut également utiliser tout type de résine plastifiante connue de l'homme du métier.

[00102]    L'homme du métier saura, à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ajuster la quantité de plastifiant en fonction de l'élastomère TPE à blocs SBR et PS utilisé (comme indiqué précédemment) ; des conditions particulières

d'usage du pneumatique muni de la bande de roulement, et notamment en fonction de l'objet pneumatique dans lequel elle est destinée à être utilisée.

#### 1.6. Additifs divers

**[00103]** Les élastomères thermoplastiques décrits précédemment sont suffisants à 5 eux seuls pour que soit utilisable la bande de roulement selon l'invention.

**[00104]** Toutefois, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition élastomère précédemment décrite peut comporter également, les divers additifs usuellement présents dans les bandes de roulements connues de l'homme du métier. On choisira par exemple un ou plusieurs additifs choisis parmi les agents de 10 protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, les divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore les promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.

**[00105]** Egalement et à titre optionnel, la composition de la bande de roulement de l'invention peut contenir un système de réticulation connu de l'homme du métier, tel 15 qu'un système de vulcanisation comprenant du soufre ou un agent donneur de soufre, et optionnellement, un ou plusieurs accélérateurs et/ ou activateurs de vulcanisation.

#### 2. Préparation

**[00106]** Les compositions de bande de roulement pour le pneumatique selon l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de 20 préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement 25 inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301. Les élastomères TPE à blocs SBR et PS sont

introduits lors de la première étape, directement sous leur forme commerciale, par exemple sous la forme de billes ou de granulés.

5 [00107] La bande de roulement pour le pneumatique selon l'invention est ensuite extrudée de façon classique, afin de réaliser le profilé. La bande de roulement est ensuite sculptée dans le moule de cuisson du pneumatique.

[00108] Cette bande de roulement peut-être montée sur un pneumatique de manière classique, ledit pneumatique comprenant en plus de la bande de roulement selon l'invention, un sommet, deux flancs et deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets, et une armature de sommet.

10 **EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION**

[00109] Des compositions de bande de roulement pour pneumatique selon l'invention ont été préparées comme indiqué précédemment.

Tests effectués au laboratoire sur les compositions

- Propriétés dynamiques

15 [00110] Les propriétés dynamiques  $G^*$  et  $\tan(\delta)_{max}$  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 (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, selon la norme ASTM D 1349 – 99, 20 à une température de 40°C. 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 facteur de perte ( $\tan \delta$ ). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan \delta$  observée ( $\tan(\delta)_{max}$ ), ainsi que l'écart de module complexe (DG\*) entre les valeurs à 0,1% et à 25 50% de déformation (effet Payne).

[00111] Pour la valeur de  $\tan(\delta)_{max}$  à 40°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement faible. Pour

plus de lisibilité les résultats seront indiqués selon la performance, en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la performance de résistance au roulement (augmentation de la valeur de  $\tan(\delta)_{\text{max}}$  à 40°C), et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la performance (diminution de la valeur de  $\tan(\delta)_{\text{max}}$  à 40°C).

- Coefficient de frottement dynamique

[00112] Les mesures de coefficient de frottement dynamique ont été réalisées selon une méthode identique à celle décrite par L. Busse, A. Le Gal, et M. Küppel (Modelling of Dry and Wet Friction of Silica Filled Elastomers on Self-Affine Road Surfaces, 10 Elastomere Friction, 2010, 51, p. 8). Les éprouvettes sont réalisées par moulage suivi d'une vulcanisation d'une éprouvette carrée (50mmx50mm) de 6 mm d'épaisseur. Après fermeture du moule, celui-ci est placé dans une presse à plateaux chauffants à 150°C pendant 50 minutes à une pression de 16 bars. Le sol utilisé pour réaliser ces mesures est une carotte prélevée sur un sol routier réel en béton bitumineux de type 15 BBTM (norme NF P 98-137). Pour éviter les phénomènes de démouillage et l'apparition de forces d'adhésion parasites entre le sol et le matériau, le système sol+éprouvette est immergé dans une solution aqueuse à 5% d'un agent tensio-actif (Sinnozon – numéro CAS : 25155-30-0). La température de la solution aqueuse est régulée à l'aide d'un bain thermostatique. L'éprouvette est soumise à un mouvement de 20 glissement en translation parallèlement au plan du sol. La vitesse de glissement  $V_g$  est fixée à 0.03 m/sec. La contrainte normale appliquée  $s_n$  est de 100 kPa. Ces conditions sont décrites ci-après par « conditions de sol mouillé ». On mesure en continu la contrainte tangentielle  $s_t$  opposée au mouvement de l'éprouvette sur le sol. Le rapport entre la contrainte tangentielle  $s_t$  et la contrainte normale  $s_n$  donne le coefficient de 25 frottement dynamique  $\mu$ . Les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous sont les valeurs de coefficient de frottement dynamique, obtenues en régime permanent après stabilisation de la valeur de la contrainte tangentielle  $s_t$ .

[00113] Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués selon la performance, en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la performance d'adhérence sur sol mouillé, et inversement, un 30

- 30 -

résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la performance d'adhérence sur sol mouillé.

### Exemples

[00114] Des compositions de bande de roulement de pneumatique conformes à 5 l'invention (A2, A3 et A4) ont été préparées comme indiqué précédemment et comparées à deux compositions témoin : une composition de bande de roulement de pneumatique usuelle (A0) et une composition sans coupure d'élastomère thermoplastique à blocs SBR et PS (A1). Les compositions de ces bandes de roulement sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

10

Tableau 1

Composition	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
BR (1)	15	0	0	0	0
SBR (2)	85	60	60	60	60
Elastomère TPE (3)	0	40	35	30	35
Elastomère TPE (4)	0	0	5	10	5
Résine PPE (5)	0	0	0	0	5
Noir de carbone (6)	5	5	5	5	5
Silice (7)	70	26	26	26	26
Agent de couplage (8)	6	2	2	2	2
Huile (9)	2	0	0	0	0
Résine (10)	15	0	0	0	0
Cire anti-ozone	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Agent anti-oxydant (11)	2	2	2	2	2
DPG (12)	1,3	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnO (13)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acide stéarique (14)	2	2	2	2	2
CBS (15)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Soufre	1	1	1	1	1

- (1) BR avec 4% de motif 1,2 et 93% de motif 1,4-cis ( $T_g = -106^\circ C$ ) ;
- (2) SSBR solution (taux exprimés en SBR sec : 41% de styrène, 24 % des motifs polybutadiène en 1-2 et 50% des motifs polybutadiène en 1-4 trans ( $T_g = -25^\circ C$ ) ;
- 15 (3) Elastomère thermoplastique SOE essentiellement hydrogéné « SOE L606 » de la société Asahi Kasei avec 0,6% polybutadiène, 49,7% polybutadiène hydrogéné (98,8% d'hydrogénéation), 49,7% styrène ;
- (4) Elastomère thermoplastique SOE « SOE S1611 » de la société Asahi Kasei avec 19,7% polybutadiène, 18,6% polybutadiène hydrogéné (48,5% d'hydrogénéation), 61,7% styrène ;

20

- (5) Résine PPE: Poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther) « Xyron S202 A » de la société Asahi Kasei, Mn = 37000g/mol, Tg = 215°C ;  
 5 (6) Noir de carbone N234 ;  
 (7) Silice (« Zeosil 1165MP » de la société Rhodia) ;  
 (8) agent de couplage TESTP (« Si69 » de la société Degussa) ;  
 (9) Huile MES « Catenex SNR » de la société Shell ;  
 (10) Résine C5/C9 « CrayValley Wingtack » de la société STS ;  
 (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylénediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys) ;  
 10 (12) DPG = Diphenylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;  
 (13) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;  
 (14) stéarine ( « Pristerene » de la société Uniquema);  
 (15) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

15 [00115] On peut noter dans ces compositions la possibilité de baisser le taux de charge renforçante et de plastifiant vis-à-vis de la composition témoin, grâce à l'utilisation d'élastomères TPE à blocs SBR et PS en coupure avec l'élastomère diénique dans la composition de la bande de roulement.

20 [00116] Les performances de l'invention ont été évaluées au laboratoire, et les résultats sont présentés au tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Composition	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4
Performance hystérèse (base 100)	52	100	96	90	93
Performance adhérence sur sol sec (base 100)	112	100	116	119	119
Moyenne des performances hystérèse et adhérence	82	100	102	104,5	106

25 [00117] Les résultats présentés au tableau 2 mettent en évidence que les compositions selon l'invention permettent de remplacer une partie de l'élastomère diénique par un TPE à blocs SBR et PS, et que par un coupage de deux TPE à blocs SBR et PS dont l'un est essentiellement hydrogéné, on peut obtenir une amélioration notable de l'équilibre des performances (A2 à A4) qu'on peut attendre en résistance au roulement et en freinage sur sol mouillé. Par ailleurs, il est très surprenant au vu de l'état de la technique, que le TPE à blocs SBR et PS en coupure avec un élastomère diénique, permettent de diminuer notamment la quantité de charge et de plastifiant dans la composition de la bande de roulement, permettant ainsi une économie de moyen et une facilité de mise en œuvre.

**REVENDICATIONS**

1. Pneumatique comprenant une bande de roulement, un sommet avec une armature de sommet, deux flancs, deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets et s'étendant d'un flanc à l'autre, caractérisé en ce que la bande de roulement comprend une composition à base d'au moins :
  - un élastomère diénique, à un taux compris entre 35 et 99 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère),
  - 10 - un système d'élastomère thermoplastique, à un taux total compris entre 1 et 65 pce, ledit système d'élastomère thermoplastique comprenant au moins deux copolymères blocs, dits copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène), comprenant chacun :
    - au moins un bloc élastomère de type copolymère statistique butadiènique-styrénique éventuellement hydrogéné et,
    - 15 - au moins un bloc thermoplastique de type styrénique, l'un des deux copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) étant hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 95 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées, ce dernier étant dit copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné.
- 20 2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 40 à 90 pce et le taux d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 10 à 60 pce.
- 25 3. Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 50 à 80 pce et le taux d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 20 à 50 pce.
- 30 4. Pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le taux d'élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 55 à 70 pce et le taux total d'élastomère thermoplastique est compris dans un domaine allant de 30 à 45 pce.

- 33 -

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la masse moléculaire moyenne en nombre des copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) est comprise entre 30 000 et 500 000 g/mol.
  - 5 6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les blocs poly(butadiène-styrène) des copolymères à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les poly(butadiène-styrène) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C.
  - 10 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les blocs poly(butadiène-styrène) ont une teneur en styrène comprise dans un domaine allant de 10 à 60%.
  - 15 8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les blocs poly(butadiène-styrène) ont une teneur en liaisons -1,2 pour la partie butadiénique comprise dans un domaine allant de 4% à 75% molaire, et une teneur en liaisons -1,4 comprise dans un domaine allant de 20% à 96% molaire.
  - 20 9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère bloc essentiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 96 à 100 % molaire, et de préférence de 98 à 100 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.
  - 25 10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le système d'élastomère thermoplastique comprend en plus du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné, un copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) dit partiellement hydrogéné, hydrogéné de telle manière qu'une proportion allant de 25 à 95 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.
- 30 11. Pneumatique selon la revendication 10 dans lequel le copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné est hydrogéné de telle manière qu'une

proportion allant de 25 à 80 % molaire, et de préférence de 40 à 70 % molaire des doubles liaisons dans la portion butadiène sont hydrogénées.

12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11 dans lequel le système d'élastomère thermoplastique comprend de 20 à 50 pce, de préférence de 25 à 35 pce, de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) essentiellement hydrogéné et de 1 à 15 pce, de préférence de 3 à 10 pce, de copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) partiellement hydrogéné.
13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les blocs thermoplastiques styréniques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à 80°C, et, dans le cas d'un bloc thermoplastique semi cristallin, une température de fusion supérieure à 80°C.
14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la fraction de bloc thermoplastique styrénique dans le copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) est comprise dans un domaine allant de 5 à 70 %.
15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polystyrènes.
16. Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les styrènes substitués et leurs mélanges.
17. Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel le ou les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont choisis parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le groupe constitué par le styrène non substitué, les méthylstyrènes, le para-tertio-

butylstyrène, les chlorostyrènes, les bromostyrènes, les fluorostyrènes, le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers.

18. Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel le ou les blocs  
5 thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont  
choisis parmi les polystyrènes obtenus à partir de monomères styréniques choisis dans le  
groupe constitué par le styrène non substitué, l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, le p-  
méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-  
diméthylstyrène, le diphenyléthylène, le para-tertio-butylstyrène, l'o-chlorostyrène, le m-  
10 chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,4,6-  
trichlorostyrène, l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-  
dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène, le 2,4,6-tribromostyrène, l'o-fluorostyrène, le m-  
fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène, le 2,4,6-  
trifluorostyrène, le para-hydroxy-styrène, et les mélanges de ces derniers.  
15
19. Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel le ou les blocs  
thermoplastiques du copolymère à blocs polystyrène et poly(butadiène-styrène) sont  
obtenus à partir de polystyrène non substitué.
20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel  
l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques  
essentiellement insaturés, et les mélanges de ces élastomères.
21. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère diénique est  
25 choisi dans le groupe constitué par les homopolymères obtenus par polymérisation d'un  
monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, les copolymères obtenus 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, et les mélanges de ces  
derniers.  
30
22. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère diénique est  
choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le

caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

23. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la  
5 composition de la bande de roulement comprend en outre de la charge renforçante, à un taux inférieur à 80 pce, de préférence inférieur à 60 pce.

24. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel le taux de charge renforçante est de 3 à 50 pce, de préférence de 5 à 40 pce.

10

25. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, dans lequel la charge renforçante est du noir de carbone et/ou de la silice.

15

26. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel la charge renforçante majoritaire est de la silice.

27. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans lequel la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone.

20

28. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de la bande de roulement comprend en outre une résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués, à un taux compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, de préférence de 2 à 40 pce.

25

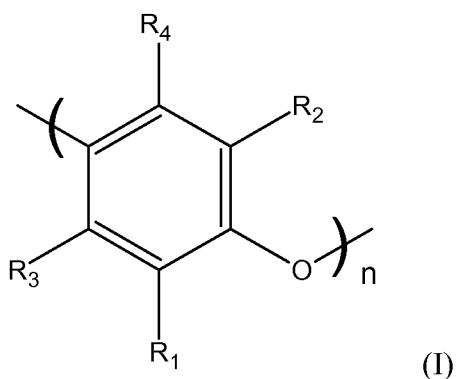
29. Pneumatique selon la revendication 28, dans lequel le taux de ladite résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est compris dans un domaine allant de 2 à 30 pce, de préférence de 2 à 20 pce.

30

30. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, dans lequel la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués présente une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par DSC selon la norme ASTM

D3418 de 1999, comprise dans un domaine allant de 0 à 280°C, de préférence de 5 à 250°C.

31. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 28 à 30, dans lequel la résine  
5 thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un  
composé comprenant majoritairement des motifs polyphénylène de formule générale (I) :



dans laquelle :

- R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment les uns des autres des groupements identiques ou différents choisis parmi les groupements hydrogène, hydroxy, alkoxy, halogène, amino, alkylamino, dialkylamino ou les groupements hydrocarbonés comportant au moins 2 atomes de carbone, éventuellement interrompus par des hétéroatomes et éventuellement substitués ; R1 et R3 d'une part et R2 et R4 d'autre part pouvant former ensemble avec les atomes de carbones auxquels ils se rattachent un ou plusieurs cycles accolés au cycle benzénique du composé de formule (I) ,
  - n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 300.

32. Pneumatique selon la revendication 31, dans lequel R1 et R2 représentent un  
groupement alkyle et en particulier un groupe méthyle ; et R3 et R4 représentent des  
20 atomes d'hydrogène.

33. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 31 ou 32, dans lequel la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un composé comprenant majoritairement des motifs polyphénylène de formule générale (I) dans laquelle n est un entier compris dans un domaine allant de 3 à 50, de préférence de 5 à 25 30, mieux de 6 à 20.

34. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 31 à 33, dans lequel la résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués est un composé comprenant à plus de 80% en poids, de préférence à plus de 95% en poids, des 5 motifs polyphénylène de formule générale (I).

35. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de la bande de roulement ne comprend pas de système plastifiant autre que l'éventuelle résine thermoplastique à base de motifs polyphénylène éther, ou en comprend 10 avec un taux total de plastifiant inférieur à 20 pce, de préférence inférieur à 15 pce.

36. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel la composition de la bande de roulement ne comprend pas de système plastifiant ou en comprend avec un taux total de plastifiant inférieur à 10 pce, de préférence inférieur à 5 pce.

15

37. Pneumatique selon la revendication précédente, dans lequel la composition de la bande de roulement comprend en outre un système de réticulation.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/062911

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L53/02  
 ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

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

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

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

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 952 644 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 20 May 2011 (2011-05-20) page 1, lines 6-12 Composition C2 page 19, lines 16-31 ----- A WO 2011/076635 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LOPEZ BEATRICE [FR];) 30 June 2011 (2011-06-30) Compositions C2, C3, C4 et C6 page 22, lines 5-10 -----	1-37 1-37



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

6 September 2016

12/09/2016

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekeelmans, Didier

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/062911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2952644	A1 20-05-2011	CN	102770284 A		07-11-2012
		EP	2501558 A1		26-09-2012
		FR	2952644 A1		20-05-2011
		JP	5687281 B2		18-03-2015
		JP	2013510939 A		28-03-2013
		US	2012309865 A1		06-12-2012
		WO	2011061145 A1		26-05-2011
<hr/>					
WO 2011076635	A1 30-06-2011	CN	102686661 A		19-09-2012
		EP	2516537 A1		31-10-2012
		FR	2956119 A1		12-08-2011
		JP	5738892 B2		24-06-2015
		JP	2013515795 A		09-05-2013
		US	2012318425 A1		20-12-2012
		WO	2011076635 A1		30-06-2011
<hr/>					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/062911

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L53/02  
 ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 952 644 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 20 mai 2011 (2011-05-20) page 1, lignes 6-12 Composition C2 page 19, lignes 16-31 ----- A WO 2011/076635 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LOPEZ BEATRICE [FR];) 30 juin 2011 (2011-06-30) Compositions C2, C3, C4 et C6 page 22, lignes 5-10 -----	1-37 1-37

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 septembre 2016	12/09/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Baekelmans, Didier

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/062911

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2952644	A1 20-05-2011	CN 102770284 A EP 2501558 A1 FR 2952644 A1 JP 5687281 B2 JP 2013510939 A US 2012309865 A1 WO 2011061145 A1	07-11-2012 26-09-2012 20-05-2011 18-03-2015 28-03-2013 06-12-2012 26-05-2011
-----			
WO 2011076635	A1 30-06-2011	CN 102686661 A EP 2516537 A1 FR 2956119 A1 JP 5738892 B2 JP 2013515795 A US 2012318425 A1 WO 2011076635 A1	19-09-2012 31-10-2012 12-08-2011 24-06-2015 09-05-2013 20-12-2012 30-06-2011
-----			