

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 934 273**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **08 55038**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 K 3/30** (2006.01), C 08 L 9/00, 7/00, 91/00, 47/00, C 08 K 3/36, 3/04, C 09 K 3/14, B 60 C 1/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.07.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.01.10 Bulletin 10/04.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN Société anonyme — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE SA — CH.

⑦2 Inventeur(s) : MAESAKA MASAYUKI, PAGANO SALVATORE et WATANABE MAKIKO.

⑦3 Titulaire(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN Société anonyme, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE SA.

⑦4 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN.

⑤4 COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE HIVER.

⑤7 Composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, à adhérence élevée sur glace fondante, comportant au moins un élastomère diéni que tel que du caoutchouc naturel et/ou un polybutadiène, plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone et entre 5 et 40 pce de microparticules de sulfate de magnésium. L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques hiver, ainsi que ces bandes de roulement et pneumatiques eux-mêmes.

FR 2 934 273 - A1



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

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

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

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

D'autres solutions ont donc été proposées, consistant notamment à incorporer des poudres  
30 hydrosolubles dans la composition constitutive de la bande de roulement. De telles poudres se solubilisent plus ou moins au contact de la neige ou de la glace fondue, ce qui permet d'une part la création à la surface de la bande de roulement de pneumatique de porosités susceptibles d'améliorer l'accrochage de la bande de roulement sur le sol et d'autre part la création de gorges jouant le rôle de canaux d'évacuation du film liquide créé entre le pneumatique et le  
35 sol. A titre d'exemples de telles poudres hydrosolubles, on peut citer par exemple l'emploi de poudre de cellulose, d'alcool vinylique ou d'amidon (voir par exemple demandes de brevet JP 3-159803, JP 2002-11203).

40 Dans tous ces exemples, la solubilité à très basse température et dans un temps très court de la poudre utilisée est un facteur essentiel au bon fonctionnement de la bande de roulement. Si la

poudre n'est pas soluble dans les conditions d'utilisation du pneumatique, les fonctions précitées (création de microporosités et de canaux d'évacuation de l'eau) ne sont pas remplies et l'adhérence n'est pas améliorée. Un autre inconvénient connu de ces solutions est qu'elles peuvent pénaliser fortement le renforcement des compositions de caoutchouc (et donc leur résistance à l'usure) ou leur hystérèse (et donc leur résistance au roulement).

Poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont découvert une composition de caoutchouc nouvelle, apte à générer une microrugosité de surface efficace grâce à des microparticules hydrosolubles spécifiques, et qui permet d'améliorer l'adhérence sur glace des bandes de roulement et des pneumatiques les comportant, sous conditions de glace fondante, sans pénaliser les propriétés de renforcement et d'hystérèse.

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, comportant au moins un élastomère diénique, plus de 30 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre entre 5 et 40 pce de microparticules de sulfate de magnésium.

Dans un premier temps, ces microparticules de sulfate de magnésium, protubérantes à la surface de la bande de roulement, remplissent la fonction de griffe précédemment décrite sans l'inconvénient d'être abrasives. Puis, dans un second temps, après expulsion progressive de la matrice caoutchouteuse, elles libèrent des microcavités qui jouent le rôle de volume de stockage et de canal d'évacuation du film d'eau à la surface de la glace ; dans ces conditions, le contact entre la surface de la bande de roulement et la glace n'est plus lubrifié et le coefficient de friction est ainsi amélioré.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une telle composition de caoutchouc pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques hiver, que ces dernières soient destinées à des pneumatiques neufs comme au rechapage de pneumatiques usagés.

L'invention a également pour objet ces bandes de roulement et ces pneumatiques eux-mêmes lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

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

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 et 2 annexées qui reproduisent un cliché pris au microscope optique (sous grossissement 50) réalisé à la surface d'une bande de roulement d'un pneumatique témoin (Fig. 1) et à la surface d'une bande de roulement d'un pneumatique conforme à l'invention (Fig. 2), les deux pneumatiques neufs ayant subi auparavant un premier roulage de 2 000 km, pour rodage et début d'usure.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

10

Les bandes de roulement et compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de roulement sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### I-1. Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (Novembre 1980). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

### I-2. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005. L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'une grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

### I-3. Rhéométrie

35

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) :  $T_i$  est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de

40

vulcanisation ;  $T_{\alpha}$  (par exemple  $T_{90}$ ) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de  $\alpha\%$ , c'est-à-dire  $\alpha\%$  (par exemple 90%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.

#### I-4. Essais de traction

5

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (notés M10), 100% d'allongement (notés M100) et 300% d'allongement (notés M300). Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont également mesurés. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ( $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) et d'hygrométrie ( $50 \pm 5\%$  d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 15 1979).

#### I-5. Dureté Shore A

La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme 20 ASTM D 2240-86.

#### I-6. Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la 25 norme ASTM D5992-96. 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, à une température de 0°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte 30  $\tan(\delta)$ ; pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée (notée  $\tan(\delta)_{\max}$ ) entre les valeurs à 0,15% et à 50% de déformation (effet Payne).

#### I-7. Tests sur pneumatiques

35 Les pneumatiques sont montés sur un véhicule automobile ("Honda Civic") équipé d'un système de freinage anti-blocage (système ABS) et d'un système antipatinage à l'accélération (système TCS pour *Traction Control System*).

##### A) Freinage sur glace:

40

On mesure la distance nécessaire pour passer de 20 à 5 km/h lors d'un freinage longitudinal brutal (ABS activé) sur une piste recouverte de glace. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une distance de freinage plus courte.

5

B) Accélération sur glace:

On mesure le temps nécessaire pour passer de 5 à 20 km/h lors d'une accélération à plein régime, sous le contrôle du système TCS activé. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une accélération plus rapide.

10

## II. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

15

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

20

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

25

### II-1. Elastomère diénique

30

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on rappelle que doit être entendu un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

35

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, comme par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins

40

en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique

(diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

5

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

10

Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans US 6 013 718), des groupes alcoxysilanes (tels que décrits par exemple dans US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans US 6 815 473 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans US 6 503 973). A titre d'autres exemples de tels élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

20

25

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

30

35

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement

40

comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

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

15 Selon un mode de réalisation plus particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est majoritairement, c'est-à-dire pour plus de 50 pce (pour rappel, "pce" signifiant parties en poids pour cent parties d'élastomère), du caoutchouc naturel (NR) ou un polyisoprène de synthèse (IR). Plus préférentiellement, ledit caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse est alors utilisé en coupage avec un polybutadiène (BR) ayant un taux de liaisons cis-1,4 qui est de préférence supérieur à 90%.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est majoritairement, c'est-à-dire pour plus de 50 pce, un polybutadiène (BR) ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%. Plus préférentiellement, ledit polybutadiène est alors utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

25 Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est un coupage (mélange) binaire de NR (ou IR) et de BR, ou un coupage ternaire de NR (ou IR), BR et SBR. De préférence, dans le cas de tels coupages, la composition comporte entre 25 et 30 75 pce de NR (ou IR) et entre 75 et 25 pce de BR, auxquels peut être associé ou non un troisième élastomère (coupage ternaire) à un taux inférieur à 30 pce, notamment inférieur à 20 pce. Ce troisième élastomère est de préférence un élastomère SBR, notamment un SBR solution (dit "SSBR"). Plus préférentiellement encore, dans le cas d'un tel coupage, la composition comporte de 35 à 65 pce de NR (ou IR) et de 65 à 35 pce de BR. Le BR utilisé est de préférence un BR ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus 35 préférentiellement supérieur à 95%.

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

## II-2. Système plastifiant

La composition de caoutchouc de l'invention a pour autre caractéristique essentielle de  
5 comporter au moins 30 pce d'un agent plastifiant liquide (à 23°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère et la charge renforçante ; sa Tg est par définition inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout agent  
10 plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

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

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et  
30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélaates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un  
35 acide gras insaturé en C<sub>18</sub>, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la  
demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

Le taux de plastifiant liquide dans la composition de l'invention est de préférence supérieur à  
40 40 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 50 à 100 pce.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les compositions de l'invention peuvent comporter aussi, à titre de plastifiant solide (à 23°C), une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieur à +20°C, de préférence supérieure à +30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "*Rubber Tires and Mechanical Goods*"). Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

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

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

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

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines

d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C<sub>9</sub> (ou plus généralement d'une coupe C<sub>8</sub> à C<sub>10</sub>). De préférence, le composé vinyle-aromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C<sub>9</sub> (ou plus généralement d'une coupe C<sub>8</sub> à C<sub>10</sub>). De préférence, le composé vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

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

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

### II-3. Charge renforçante

On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, ou encore une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage.

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

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement des pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les  
5 noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

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

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), ou du type alumineuse, en particulier de  
25 l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , notamment entre 60 et  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil  
30 EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber. Comme exemples d'alumines renforçantes, on peut citer les alumines "Baikalox" "A125" ou "CR125" de la société Baïkowski, "APA-100RDX" de Condea, "Aluminoxid C" de Degussa ou "AKP-G015" de Sumitomo Chemicals.

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

Selon un mode de réalisation particulier, la charge renforçante comprend du noir de carbone à titre majoritaire ; dans un tel cas, le noir de carbone est présent à un taux préférentiellement

supérieur à 60 pce, associé ou non à une charge inorganique renforçante telle que silice en quantité minoritaire.

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

10

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

15

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

20

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

25

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

30

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

35

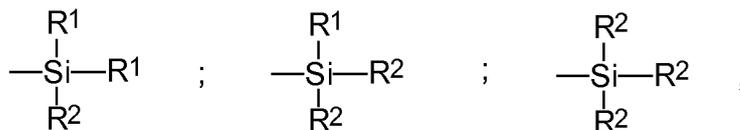
(I)  $Z - A - S_x - A - Z$  , dans laquelle:

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;

- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène) ;

40

- Z répond à l'une des formules ci-après:



5 dans lesquelles:

- les radicaux R<sup>1</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

10 - les radicaux R<sup>2</sup>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier méthoxy et éthoxy).

15

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP. On citera également à titre d'exemples  
20 préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

25 A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R<sup>2</sup> = OH dans la formule (I) ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les  
30 demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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

35 L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait

recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

#### 5 II-4. Microparticules de sulfate de magnésium

Les compositions de caoutchouc de l'invention ont pour caractéristique essentielle de comporter entre 5 et 40 pce de microparticules de sulfate de magnésium.

10 Par microparticules, on entend par définition des particules de taille micrométrique, c'est-à-dire dont la taille moyenne et la taille médiane (toutes deux exprimées en poids) sont comprises entre 1  $\mu\text{m}$  et 1 mm. De préférence, la taille médiane est comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 800  $\mu\text{m}$ .

15 En dessous des minima indiqués ci-dessus, l'effet technique visé (à savoir la création d'une microrugosité adaptée) risque d'être insuffisant alors qu'au delà des maxima indiqués, on s'expose à différents inconvénients, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est utilisée comme bande de roulement : outre une perte d'esthétique possible (particules trop  
20 visibles à la surface de la bande de roulement) et un risque de décohésion, lors du roulage, d'éléments de sculpture de taille relativement importante, on a constaté que la performance d'adhérence sur glace fondante pouvait être dégradée.

Pour toutes ces raisons, on préfère que les microparticules aient une taille médiane comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement encore comprise dans un domaine de 5 à  
25 200  $\mu\text{m}$ . Ce domaine de taille particulièrement préférentiel semble correspondre à un compromis optimisé entre d'une part la rugosité de surface recherchée et d'autre part un bon contact entre la composition de caoutchouc et la glace.

D'autre part, pour des raisons identiques à celles exposées ci-dessus, le taux de  
30 microparticules est de préférence compris entre 5 et 40 pce, plus préférentiellement compris entre 10 et 35 pce.

Pour l'analyse de la granulométrie et le calcul de la taille médiane des microparticules (ou diamètre moyen pour des microparticules supposées sensiblement sphériques), différentes  
35 méthodes connues sont applicables, par exemple par diffraction laser (voir par exemple norme ISO-8130-13 ou norme JIS K5600-9-3).

On peut aussi utiliser de manière simple une analyse de la granulométrie par un tamisage mécanique ; l'opération consiste à tamiser une quantité définie d'échantillon (par exemple  
40 200 g) sur une table vibrante pendant 30 min avec des diamètres de tamis différents (par

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

#### II-5. Additifs divers

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

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs de couplage lorsque qu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru ; ces agents sont par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

#### II-6. Fabrication des compositions de caoutchouc et des bandes de roulement

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

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

40

- 5 - incorporer à l'élastomère diénique, dans un mélangeur, plus de 30 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, entre 5 et 40 pce de microparticules de sulfate de magnésium, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- 10 - extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue, notamment sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

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

30 On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caracterisation au laboratoire, ou encore extrudee sous la forme d'un profile de caoutchouc utilisable directement comme bande de roulement de pneumatique hiver.

5

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

10

Les compositions de caoutchouc selon l'invention peuvent constituer la totalite ou une partie seulement de la bande de roulement conforme a l'invention, dans le cas d'une bande de roulement de type composite formee de plusieurs compositions de caoutchouc de formulations differentes.

15

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

20

### **III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

#### **III-1. Preparation des compositions de caoutchouc et bandes de roulement**

25

On procede pour les essais qui suivent de la maniere suivante: on introduit dans un melangeur interne, dont la temperature initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge renforçante (par exemple une charge inorganique renforçante telle que silice et son agent de couplage associe), le plastifiant liquide, les microparticules de sulfate de magnesium, l'elastomere dienique (ou coupage d'elastomeres dieniques) ainsi que les divers autres ingredients a l'exception du systeme de vulcanisation ; le melangeur est ainsi rempli a environ 70% (% en volume). On conduit alors un travail thermomecanique (phase non-productive) en une etape, qui dure au total environ 3 a 4 minutes, jusqu'a atteindre une temperature maximale de "tombee" de 165°C. On recupere le melange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accelérateur type sulfenamide sur un melangeur externe (homo-finisser) a 30°C, en melangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprie (par exemple entre 5 et 12 min).

30

35

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrees soit sous la forme de plaques (epaisseur de 2 a 3 mm) ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs proprietes

physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme de bandes de roulement de pneumatiques hiver pour véhicule tourisme.

### III-2. Tests de caoutchouterie

5

Dans cet essai, on compare deux compositions (notées C-1 et C-2) à base d'élastomères diéniques (coupage NR et BR à taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 95%), renforcées par un coupage de silice et de noir de carbone auxquels est associée ou non une fraction (20 pce) de microparticules de sulfate de magnésium.

10

Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des deux compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (30 min à 150°C) ; le système de vulcanisation est constitué par soufre et sulfénamide.

15

Le taux de plastifiant liquide a été ajusté dans la composition de l'invention C-2 ceci afin de maintenir la rigidité au même niveau que celui de la composition témoin C-1 (dureté Shore A égale à environ 55 dans les deux cas) : de manière connue, une rigidité identique est la condition nécessaire à une comparaison rigoureuse des performances de roulage sur glace (paragraphe III-3).

20

Tout d'abord, l'examen des différents résultats du tableau 2 ne révèle aucune dégradation notable des propriétés de caoutchouterie pour la composition de l'invention (C-2) malgré la présence d'un taux élevé de microparticules de sulfate de magnésium, ce qui constitue déjà un résultat inattendu pour l'homme du métier :

25

- la processabilité à l'état cru (plasticité Mooney) reste comparable ;
- les propriétés rhéométriques (cuisson) ne sont pas modifiées de manière sensible, la sécurité au grillage (T5) étant même augmentée de 2 min ;
- après cuisson, dureté Shore et modules en extension restent constants, ce qui est favorable au comportement mécanique de la bande de roulement, donc au comportement routier du pneumatique ;
- la diminution de contrainte à la rupture est très faible ;
- enfin, l'hystérèse n'est pas dégradée, et même améliorée (valeur de  $\tan(\delta)_{\max}$  réduite de 20% environ).

35

Ce n'est en fait qu'au cours de tests de roulage réels conduits sur pneumatiques que se révèle le résultat inattendu apporté par l'invention, comme en atteste clairement les essais qui suivent.

### III-3. Essais en pneumatiques

40

Les compositions C-1 et C-2 précédemment testées sont ensuite utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme hiver à carcasse radiale, notés respectivement P-1 (pneus témoins) et P-2 (pneus conformes à l'invention), de dimensions 205/65 R15 conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de leur bande de roulement.

Tous les pneumatiques sont montés à l'avant et à l'arrière d'un véhicule automobile, sous pression de gonflage nominale, et on leur fait d'abord subir un roulage sur circuit (d'environ 2000 km), sur un sol sec, pour rodage et début d'usure.

Puis les pneumatiques ainsi rodés sont soumis aux test d'adhérence sur glace tels que décrits au paragraphe I-7 qui précède, selon différentes conditions de température.

Les résultats des tests de roulage sont rapportés dans le tableau 3, en unités relatives, la base 100 étant retenue pour le pneumatique témoin P-1 (pour rappel, une valeur supérieure à 100 indique une performance améliorée).

On constate que le freinage et l'accélération sur glace fondante ( $-3^{\circ}\text{C}$ ) sont tous deux notablement améliorés pour les pneumatiques conformes à l'invention (P-2) alors qu'aucun effet n'est visible pour une température inférieure à  $-5^{\circ}\text{C}$  (freinage non amélioré de manière sensible à une température de  $-8^{\circ}\text{C}$ ). C'est bien la démonstration que l'adhérence sur glace fondante est une problématique spécifique qui nécessite des solutions bien spécifiques.

Deux autres compositions ont été préparées comme indiquées précédemment, à base d'élastomères diéniques renforcés par un coupage de silice et de noir de carbone (40 pce de chaque) mais comportant en outre 10 pce d'une résine hydrocarbonée (résine polylimonène) à titre de plastifiant solide, auxquels était associée ou non une fraction (20 pce) de microparticules de sulfate de magnésium.

Cette résine hydrocarbonée possède toutes les caractéristiques préférentielles suivantes :

- une Tg comprise entre 40 et  $100^{\circ}\text{C}$  ;
- une masse moléculaire moyenne Mn entre 500 et 1 500 g/mol ;
- un indice Ip inférieur à 2.

Le tableau 4 donne la formulation des deux compositions (taux des différents produits exprimés en pce). La composition témoin est notée C-3, la composition conforme à l'invention notée C-4 est celle comportant les microparticules de sulfate de magnésium. Le taux de plastifiant liquide a été ajusté dans la composition C-4 afin de maintenir la rigidité au même

niveau que celui de la composition témoin C-3 (dureté Shore A égale à environ 52 dans les deux cas).

5 Ces deux compositions C-3 et C-4 ont été ensuite utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme hiver à carcasse radiale, notés respectivement P-3 (pneus témoins) et P-4 (pneus conformes à l'invention), de dimensions 205/55 R16 conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de leur bande de roulement. Ces pneumatiques ont été testés dans les mêmes conditions que précédemment pour les pneumatiques P-1 et P-2.

10

Les résultats des tests de roulage sont rapportés dans le tableau 5, en unités relatives, la base 100 étant retenue pour le pneumatique témoin P-3 (pour rappel, une valeur supérieure à 100 indique une performance améliorée).

15 On note dans ce tableau 5 que l'amélioration des performances d'adhérence (freinage et accélération) des pneumatiques de l'invention (pneus P-4) est encore très nettement augmentée comparativement aux essais précédent (pneus P-2), en présence de la résine hydrocarbonée.

20 D'autre part, des clichés de microscopie optique (sur les figures annexées, 1 cm représente environ 1,25 mm) ont été réalisés à la surface de la bande roulement de pneumatiques témoins P-3 (cliché de la Fig. 1) et à la surface de la bande de roulement de pneumatiques conformes à l'invention P-4 (cliché de la Fig. 2), après le rodage de 2000 km sur sol sec et donc un début d'usure. La figure 2 (pneu de l'invention), comparée à la figure 1 (pneu témoin), illustre bien d'elle-même la capacité de la composition de l'invention à générer une microrugosité de surface efficace et significative, grâce à ses microparticules hydrosolubles de sulfate de magnésium.

25 En conclusion, les compositions conformes à l'invention comportant des microparticules de sulfate de magnésium offrent aux pneumatiques et à leurs bandes de roulement une performance combinée d'adhérence et accélération sur glace fondante qui est notablement améliorée.

30

5

**Tableau 1**

Composition N°:	C-1	C-2
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	5	5
microparticules (5)	-	20
noir de carbone (6)	5	5
huile non aromatique (7)	65	60
DPG (8)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (9)	2	2
soufre	2	2
accélérateur (10)	1.7	1.7

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

20

5

**Tableau 2**

Composition N°:	C-1	C-2
<i>Propriétés avant cuisson:</i>		
Mooney (UM)	54	60
T5 (min)	13	15
Ti (min)	2.1	1.8
T <sub>90</sub> (min)	17	18
T <sub>90</sub> - Ti (min)	13.7	13.2
<i>Propriétés après cuisson:</i>		
Shore A	55	55
M10 (MPa)	3.4	3.5
M100 (MPa)	1.1	1.1
M300 (MPa)	1.0	1.0
contrainte à la rupture (MPa)	13.9	12.6
allongement à la rupture (%)	540	560
tan( $\delta$ ) <sub>max</sub> (0°C)	0.280	0.220

10

**Tableau 3**

Pneumatique°:	P-1	P-2
Freinage sur glace (-3°C)	100	114
Freinage sur glace (-8°C)	100	102
Accélération sur glace (-4°C)	100	105

5

**Tableau 4**

Composition N°:	C-3	C-4
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
silice (3)	40	40
agent de couplage (4)	3	3
microparticules (5)	-	20
noir de carbone (6)	40	40
huile non aromatique (7)	35	45
résine hydrocarbonée (11)	10	10
DPG (8)	0.8	0.8
ZnO	1.0	1.0
acide stéarique	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (9)	2	2
soufre	2	2
accélérateur (10)	1.7	1.7

(1) à (10) : idem tableau 1 ;

(11) résine polylimonène ("Dercolyte L120" de la société DRT ;  
T<sub>g</sub> = 72°C, M<sub>n</sub> = 625 g/mol ; I<sub>p</sub> = 1,6).

10

**Tableau 5**

Pneumatique°:	P-3	P-4
Freinage sur glace (-1°C)	100	122
Freinage sur glace (-6°C)	100	109
Accélération sur glace (-3°C)	100	109

15

**REVENDEICATIONS**

- 5     **1.**   Composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement d'un pneumatique hiver, comprenant au moins un élastomère diénique, plus de 30 pce d'un plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, caractérisée en ce qu'elle comporte entre 5 et 40 pce de microparticules de sulfate de magnésium.
- 10    **2.**   Composition selon la revendication 1, dans laquelle les microparticules ont une taille médiane (en poids) comprise entre 2 et 500  $\mu\text{m}$ .
- 3.**   Composition selon la revendication 2, dans laquelle les microparticules ont une taille médiane comprise entre 5 et 200  $\mu\text{m}$ .
- 15    **4.**   Composition selon la revendication 3, dans laquelle le taux de microparticules est compris entre 5 et 40 pce.
- 5.**   Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 20    **6.**   Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.
- 25    **7.**   Composition selon la revendication 6, comportant plus de 50 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.
- 30    **8.**   Composition selon la revendication 7, dans laquelle le caoutchouc naturel ou le polyisoprène de synthèse est utilisé en coupage avec un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 35    **9.**   Composition selon la revendication 8, comportant plus de 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 40    **10.** Composition selon la revendication 9, dans laquelle le polybutadiène est utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

- 5  
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la charge renforçante comprend à titre majoritaire du noir de carbone, le taux de noir de carbone étant de préférence supérieur à 60 pce.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la charge renforçante comprend à titre majoritaire une charge inorganique renforçante, le taux de charge inorganique renforçante étant de préférence supérieur à 70 pce.
- 10 13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle la charge inorganique renforçante est de la silice.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la charge renforçante comprend un coupage de noir de carbone et de silice.
- 15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le taux de charge renforçante totale est compris entre 60 et 120, de préférence entre 70 et 100 pce.
- 16 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle le plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.
- 20 17. Composition selon la revendication 16, dans laquelle le taux de plastifiant liquide est supérieur à 40 pce, de préférence compris dans un domaine de 50 à 100 pce.
- 25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comportant une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C.
- 30 19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou de copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène, coupe C5 et les mélanges de telles résines.
- 35 20. Composition selon les revendications 18 ou 19, dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée est compris entre 3 et 60 pce.
- 40 21. Utilisation d'une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques hiver.

- 26 -

**22.** Bande de roulement de pneumatique hiver comportant une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 20.

**23.** Pneumatique hiver comportant une bande de roulement selon la revendication 22.

5

1/1

Fig. 1

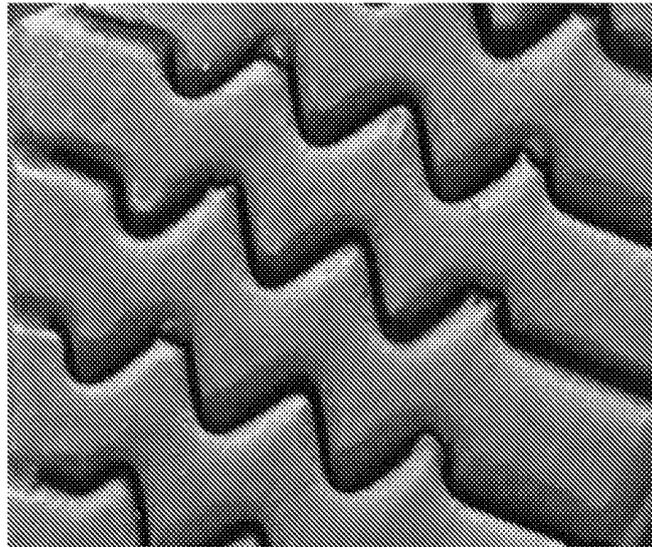
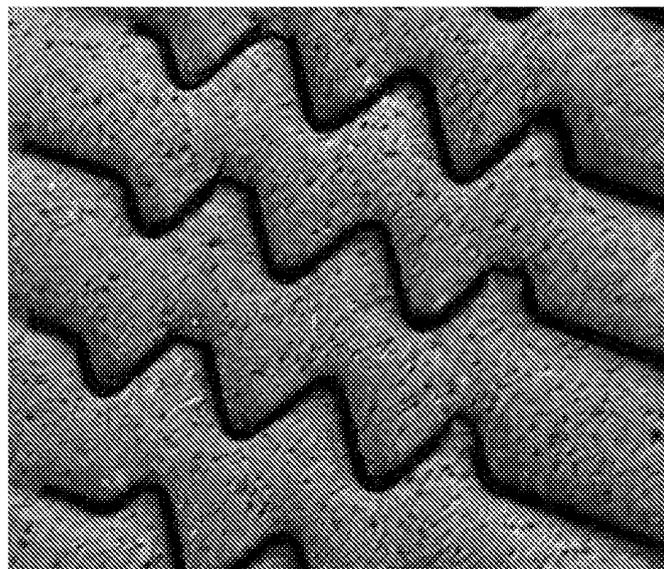


Fig. 2





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 710923  
FR 0855038

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 4 840 988 A (NAKAYAMA RINICHI [JP] ET AL) 20 juin 1989 (1989-06-20) * revendication 1 * * colonne 1, ligne 16-30 * * colonne 2, ligne 38-49 * * exemples 1-5 * -----	1-23	C08K3/30 C08L9/00 C08L7/00 C08L91/00 C08L47/00 C08K3/36 C08K3/04 C09K3/14 B60C1/00
A	EP 1 829 934 A (BRIDGESTONE CORP [JP]) 5 septembre 2007 (2007-09-05) * alinéas [0001], [0019] - [0024]; revendications 11,13,17-20 * * page 4, ligne 19 * * tableau 2 * -----	1-23	
A	US 3 423 265 A (AHLES LAVERN JAMES ET AL) 21 janvier 1969 (1969-01-21) * revendications 1,2 * * colonne 1, ligne 23-26 * * colonne 2, ligne 19 * * exemples VIII,IX * -----	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 2 739 135 A (DELANG THEODORE G) 20 mars 1956 (1956-03-20) * colonne 1, ligne 18-51; revendication 1 * * colonne 2, ligne 60-70 * -----	1-23	B60C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 février 2009		Dury, Olivier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0855038 FA 710923**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-02-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4840988	A	20-06-1989	DE 3804908 A1 JP 63202636 A	25-08-1988 22-08-1988
EP 1829934	A	05-09-2007	WO 2006068013 A1	29-06-2006
US 3423265	A	21-01-1969	BE 639733 A CH 466558 A DE 1298265 B GB 1020160 A	15-12-1968 16-02-1966
US 2739135	A	20-03-1956	AUCUN	