

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 984 903

②1 N° d'enregistrement national : **11 62281**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 9/06 (2013.01), C 08 L 9/00, C 08 K 3/36, 3/04, 5/43, C 08 J 9/10, B 60 C 1/00, 9/18**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 22.12.11.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 28.06.13 Bulletin 13/26.

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 S.A. Société anonyme — CH.

⑦2 **Inventeur(s)** : SHIMANAKA NANAE, CUSCITO OLIVIA et PAGANO SALVATORE.

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

⑦4 **Mandataire(s)** : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

⑤4 **PNEU DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE REDUISANT LES BRUITS DE ROULAGE.**

⑤7 Pneumatique pour véhicule dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

- 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène;
- optionnellement, 0 à 50 pce d'un autre élastomère diélique tel qu'un polybutadiène ou du caoutchouc naturel;
- plus de 50 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone;
- à titre d'agent d'expansion, entre 2 et 20 pce d'un composé sulfonyle-hydrazide tel que le 4,4'-oxy-bis(benzène-sulfonyle-hydrazide).

L'utilisation d'une telle composition, à l'état vulcanisé, permet de réduire notablement les bruits émis par le pneu lors du roulage du véhicule.

FR 2 984 903 - A1



1. DOMAINE DE L'INVENTION

5 L'invention est relative aux pneus pour véhicules automobiles ainsi qu'aux compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de tels pneus.

Elle est plus particulièrement relative aux pneus dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc mousse, à l'état vulcanisé, destinée à réduire le bruit émis par ces
10 pneus lors du roulage des véhicules.

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

15 Il est connu (voir par exemple demande de brevet WO 2010/069510) que le bruit émis par un pneu en roulage a pour origine entre autres les vibrations de sa structure consécutives au contact du pneu avec les irrégularités de la chaussée, provoquant également une génération d'ondes acoustiques diverses. Le tout se manifeste finalement sous forme de bruit, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du véhicule. L'amplitude des ces différentes manifestations est
20 tributaire des modes de vibrations propres du pneu mais également de la nature du revêtement sur lequel le véhicule se déplace. La gamme de fréquences correspondant au bruit généré par les pneus s'étend typiquement de 20 à 4 000 Hz environ.

En ce qui concerne le bruit perçu à l'intérieur du véhicule, deux modes de propagation du son
25 coexistent :

- les vibrations sont transmises par le centre roue, le système de suspension, la transmission pour finalement générer du bruit dans l'habitacle ; on parle alors de transmission par voie solidienne, généralement dominante pour les basses fréquences
30 du spectre (jusqu'à environ 400 Hz) ;
- les ondes acoustiques émises par le pneu sont directement propagées par voie aérienne à l'intérieur du véhicule, ce dernier faisant office de filtre ; on parle alors de transmission par voie aérienne, qui domine généralement dans les hautes fréquences (environ 600 Hz et au delà).

35

Le bruit dit "*road noise*" fait plutôt référence au niveau global perçu dans le véhicule et dans une gamme de fréquence allant jusqu'à 2000 Hz. Le bruit dit "de cavité" fait référence à la gêne due à la résonance de la cavité de gonflage de l'enveloppe du pneu.

En ce qui concerne le bruit émis à l'extérieur du véhicule, sont pertinentes les diverses interactions entre le pneu et le revêtement routier, le pneu et l'air, qui vont occasionner une gêne auprès des riverains du véhicule lorsque ce dernier roule sur une chaussée. On distingue également dans ce cas plusieurs sources de bruit telles que le bruit dit "d'indentation" du à l'impact des rugosités de la route dans l'aire de contact, le bruit dit "de friction" essentiellement généré en sortie de l'aire de contact, le bruit "dit de sculpture" du à l'arrangement des éléments de sculpture et à la résonance dans les différents sillons. La gamme de fréquences concernées correspond ici typiquement à une plage allant de 300 à 3 000 Hz environ.

10

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches une composition de caoutchouc spécifique qui, incorporée à la bande de roulement des pneus, possède des propriétés de barrière au son améliorées dans une plage de fréquence située entre 300 et 3000 Hz, et qui est donc susceptible de contribuer à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage de leurs pneus.

15

En conséquence, la présente invention concerne un pneu dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

20

- 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ;
- optionnellement, 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
- entre 2 et 20 pce d'un composé sulfonyle-hydrazide à titre d'agent d'expansion.

25

L'invention concerne également un pneu à l'état vulcanisé obtenu après cuisson (vulcanisation) du pneu cru conforme à l'invention tel que décrit ci-dessus.

30

Les pneus 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), des véhicules industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "poids-lourd" (i.e., métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs).

35

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

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

5

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", on entend un élastomère issu au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Par "élastomère isoprénique", on entend un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en
10 d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des
15 élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

Le pneu de l'invention a donc pour caractéristique essentielle que sa bande de roulement à l'état non vulcanisé, tout au moins pour sa portion (partie radialement la plus externe) destinée à entrer directement en contact avec la surface de la route, comporte une composition de
25 caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

- 50 à 100 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) copolymère à base de styrène et de butadiène ;
- optionnellement, 0 à 50 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) autre
30 élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) charge renforçante ;
- entre 2 et 20 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) composé sulfonyl-hydrazide à titre d'agent d'expansion.

35 Les différents composants ci-dessus sont décrits en détail ci-après.

4.1. Copolymère à base de styrène et de butadiène

La composition de caoutchouc thermo-expansible a pour première caractéristique essentielle
40 de comporter 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, c'est-à-dire

d'un copolymère d'au moins un monomère styrène et d'au moins un monomère butadiène ; en d'autres termes, ledit copolymère à base de styrène et de butadiène comporte par définition au moins des unités issues de styrène et des unités issues de butadiène.

- 5 Préférentiellement, le taux dudit copolymère, dans la composition de caoutchouc thermo-expansible, est compris dans un domaine de 50 à 90 pce, plus préférentiellement dans un domaine de 60 à 85 pce.

10 A titre de monomères butadiène conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène. A titre de monomères styrène conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes.

15

Ledit copolymère à base de styrène et de butadiène peut 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. Il peut être par exemple à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, et être
20 préparé en dispersion ou en solution ; il peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

De préférence, le copolymère à base de styrène et de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène-butadiène (en abrégé SBR), les copolymères styrène-butadiène-isoprène (en abrégé SBIR) et les mélanges de tels copolymères.
25

Parmi les copolymères SBIR, on peut citer notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et
30 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de
35 la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%.

Plus préférentiellement, on utilise un copolymère SBR. Parmi les copolymères SBR, on peut citer notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie

butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%.

5 La Tg du copolymère à base de styrène et de butadiène est de préférence supérieure à -40°C, plus préférentiellement supérieure à -35°C, en particulier comprise entre -30°C et +30°C (plus particulièrement comprise dans un domaine de -25°C à +25°C).

10 La Tg des élastomères ici décrits est mesurée de manière conventionnelle, bien connue de l'homme du métier, sur un élastomère à l'état sec (i.e., sans huile d'extension) et par DSC (par exemple selon ASTM D3418-1999).

15 L'homme du métier sait comment modifier la microstructure d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, en particulier d'un SBR, pour augmenter et ajuster sa Tg, notamment en jouant sur les teneurs en styrène, en liaisons -1,2 ou encore en liaisons trans-1,4 de la partie butadiénique. On utilise plus préférentiellement un SBR (solution ou émulsion) ayant une teneur en styrène (% molaire) qui est supérieure à 35%, plus préférentiellement comprise entre 35% et 60%, en particulier dans un domaine de 38% à 50%. Des SBR à haute Tg sont bien connus de l'homme du métier, ils ont été essentiellement utilisés dans des bandes de roulement de pneus pour améliorer certaines de leurs propriétés d'usage.

20 Au copolymère à base de styrène et de butadiène ci-dessus, peut être associé au moins un autre (dit aussi second) élastomère diénique, différent dudit copolymère (c'est-à-dire ne comportant pas des unités issues de styrène et de butadiène), ledit second élastomère diénique étant présent à un taux pondéral qui est en conséquence au plus égal à 50 pce.

25 Ce second élastomère diénique éventuel est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR) et les copolymères d'isoprène-styrène (SIR).

30 Parmi ces derniers, conviennent notamment les homopolymères polybutadiène (BR) et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80% ; les homopolymères polyisoprène (IR) ; les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C ; les copolymères isoprène-styrène (SIR) 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.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le second élastomère diénique est un élastomère isoprénique, plus préférentiellement du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4 ; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus
5 préférentiellement encore supérieur à 98%.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le second élastomère diénique est un polybutadiène, de préférence un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.

10

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le second élastomère diénique est un mélange de polybutadiène avec un élastomère isoprénique (caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse).

15 Plus préférentiellement, le taux de second élastomère diénique, en particulier de polybutadiène et/ou d'élastomère isoprénique (notamment caoutchouc naturel), est compris dans un domaine de 10 à 50 pce, plus préférentiellement encore dans un domaine de 15 à 40 pce.

20 Aux élastomères diéniques précédemment décrits pourraient être également associés, en quantité minoritaire, des élastomères synthétiques autres que diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

4.2. Charge

25 Toute charge connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc est utilisable, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, ou encore une charge inorganique telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage.

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

35 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (en particulier de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone) est compris entre 50 et 150 pce. Une teneur supérieure à 50 pce est favorable à une bonne tenue mécanique ; au-delà de 150 pce, il existe un risque de rigidité excessive de la composition de caoutchouc. Pour ces raisons, le taux de charge renforçante totale est plus préférentiellement compris dans un
40 domaine de 70 à 120 pce.

Comme noirs de carbone conviennent par exemple tous les noirs de carbone qui sont conventionnellement utilisés dans les pneus (noirs dits de grade pneu) tels que les noirs des séries 100, 200, 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique, sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noir" 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 pneus, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneu ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO₂). 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 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Degussa, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, on utilise comme charge majoritaire une charge inorganique renforçante, en particulier de la silice, à un taux compris dans un domaine de 70 à 120 pce, charge inorganique renforçante à laquelle peut être ajoutée avantageusement du noir de carbone à un taux minoritaire au plus égal à 15 pce, en particulier compris dans un domaine de 1 à 10 pce.

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

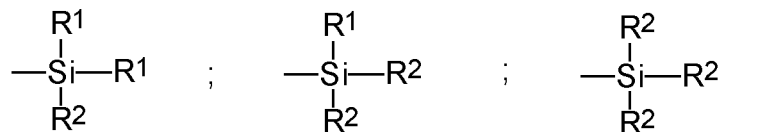
inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

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).

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

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxy en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₈ et cycloalkoxy en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₄, en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés (x = 2).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)-silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de
5 bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)-silylpropyl), plus
10 particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alcoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures
15 d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO 2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

20 A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

25 Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

Lorsqu'elles sont renforcées par une charge inorganique telle que silice, les compositions en
30 caoutchouc comportent préférentiellement entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 12 pce d'agent de couplage.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforcante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforcante
35 d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforcante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

4.3. Agent d'expansion

De manière connue, un agent d'expansion (« *blowing agent* » en anglais) est un composé décomposable thermiquement, destiné à libérer lors d'une activation thermique, par exemple
5 lors de la vulcanisation du bandage pneumatique, une quantité de gaz importante et ainsi conduire à la formation de bulles. La libération de gaz dans la composition de caoutchouc provient donc de cette décomposition thermique de l'agent d'expansion ; dans la plupart des cas, le gaz formé est de l'azote. Il existe des agents d'expansion physiques ou chimiques, du type endothermiques ou exothermiques ; on utilise le plus souvent des agents d'expansion
10 chimiques, du type exothermiques.

Dans le cadre de la présente invention, l'agent d'expansion utilisé est un composé du type sulfonyl-hydrazide.

15 Parmi les composés sulfonyl-hydrazide, on peut citer préférentiellement ceux choisis dans le groupe constitué par le benzène sulfonyl-hydrazide, le toluène sulfonyl-hydrazide, le 4,4'-oxy-bis-(benzène sulfonyl) hydrazide, et leurs mélanges. Plus préférentiellement l'agent d'expansion utilisé est le 4,4'-oxy-bis-(benzène sulfonyl) hydrazide (en abrégé « OBSH »).

20 La quantité de cet agent d'expansion est comprise entre 2 et 20 pce. Si elle est inférieure à 2 pce, l'expansion apparaît insuffisante tandis que si elle est supérieure à 20 pce, l'expansion s'est révélée trop importante pour l'obtention de propriétés mécaniques (notamment modules et compressibilité) compatibles avec les exigences d'une utilisation en bande de roulement. Pour toutes ces raisons, la quantité d'agent d'expansion est préférentiellement comprise entre
25 3 et 15 pce.

4.4. Additifs divers

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut comporter également tout ou partie
30 des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneus, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants, 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.

35 Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de caoutchouc thermo-expansible comporte également un agent plastifiant liquide (à 20°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère diénique et la charge renforçante ; sa Tg (température de transition vitreuse) est par définition inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

40

Plus préférentiellement, pour une performance optimale de la bande de roulement du pneu de l'invention, ce plastifiant liquide est utilisé à un taux relativement réduit, tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide soit supérieur à 2,0, plus préférentiellement supérieur à 2,5, en particulier supérieur à 3,0.

5

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

Conviennent particulièrement les plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles
15 paraffiniques, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles DAE (*Distillate Aromatic Extracts*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extracts*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extracts*), les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extracts*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates
20 et les mélanges de ces composés. Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'agent plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces huiles.

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et
25 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués
30 majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide 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
35 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 pneus.

Dans le cas où l'on souhaite augmenter la rigidité de la bande de roulement une fois expansée, sans réduire pour autant la teneur en plastifiant liquide ci-dessus, on pourra avantageusement incorporer des résines renforçantes (e.g. accepteurs et donneurs de méthylène) tels que décrites par exemple dans WO 02/10269 ou US 7,199,175.

5

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut également contenir des activateurs de couplage lorsque qu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique lorsqu'une charge inorganique est utilisée, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre (processabilité) 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 processabilité à l'état cru ; ces agents sont par exemple des hydroxysilanes ou des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

15 4.5. Fabrication des compositions

Les compositions de caoutchouc sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant par exemple deux phases de préparation successives selon une procédure générale 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 deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à 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 composé sulfonyl-hydrazide ainsi que le système de réticulation ou vulcanisation.

25

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

30

- incorporer dans un mélangeur, à l'élastomère ou au mélange d'élastomères, au moins la charge 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 ;
- puis incorporer le composé sulfonyl-hydrazide au mélange ainsi obtenu et refroidi,
- 35 en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

40

- A titre d'exemple, on introduit au cours de la première phase non-productive, 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 de l'agent d'expansion et du système de réticulation. Après travail thermomécanique, tombée et refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors l'agent d'expansion puis 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.
- 10 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 5 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 8 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("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.

Le composé sulfonyl-hydrazide ayant comme effet possible celui de réduire le délai d'induction (c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation) lors de la cuisson de la composition, on pourra utiliser avantageusement un retardateur de vulcanisation permettant de contrecarrer ce phénomène, et d'offrir ainsi à la composition de caoutchouc le temps nécessaire pour une expansion complète avant sa vulcanisation.

Le taux de ce retardateur de vulcanisation est de préférence compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement entre 0,5 et 5 pce.

Les retardateurs de vulcanisation sont bien connus de l'homme du métier. On peut citer par exemple le N-cyclohexylthiophthalimide commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par la société Lanxess, le N-(trichlorométhylthio)benzène-sulfonamide commercialisé sous dénomination « Vulkalent E/C » par Lanxess, ou encore l'anhydride phthalique commercialisé

sous dénomination « Vulkalent B/C » par Lanxess. De manière préférentielle, on utilise le N-cyclohexylthiophtalimide (en abrégé « CTP »).

5 La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore calandree ou extrudée sous la forme d'une bande de roulement thermo-expansible.

A l'état cru (i.e., non vulcanisé) et donc non expansé, la densité ou masse volumique notée D_1 de la composition de caoutchouc thermo-expansible est de préférence comprise entre 1,100 et 10 1,400 g/cm^3 , plus préférentiellement comprise dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm^3 .

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement 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 température de cuisson, du système de vulcanisation 15 adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

C'est au cours de cette étape de vulcanisation que l'agent d'expansion va libérer une quantité de gaz importante, conduire à la formation de bulles dans la composition de caoutchouc mousse et finalement à son expansion.

20 A l'état cuit (i.e., vulcanisé), la densité notée D_2 de la composition de caoutchouc une fois expansée (i.e., à l'état de caoutchouc mousse) est comprise de préférence entre 0,500 et 1,000 g/cm^3 , plus préférentiellement comprise dans un domaine de 0,600 à 0,850 g/cm^3 .

25 Son taux d'expansion volumique noté T_E (exprimé en %) est de préférence compris entre 30% et 150%, plus préférentiellement dans un domaine de 50 à 120%, ce taux d'expansion T_E étant calculé de manière connue à partir des densités D_1 et D_2 ci-dessus, comme suit :

$$T_E = [(D_1/D_2) - 1] \times 100.$$

30 Préférentiellement, sa dureté Shore A (mesurée conformément à la norme ASTM D 2240-86) est comprise dans un domaine de 50 à 70.

35 5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La composition de caoutchouc thermo-expansible précédemment décrite est avantageusement utilisable dans les bandes de roulement, tout au moins pour leur portion qui est destinée à entrer directement en contact avec la surface de la route, de pneus pour tout type de véhicule,

en particulier dans les pneus pour véhicules tourisme, comme démontré dans les essais qui suivent.

5 Pour les besoins de ces essais, deux compositions de caoutchouc (notées C-0 et C-1) ont été préparées dont la formulation est donnée dans le tableau 1 (taux des différents produits exprimé en pce). La composition C-0 est la composition témoin. La composition C-1 est celle conforme à l'invention, comportant en plus l'agent d'expansion (OBSh) et un retardateur de vulcanisation (CTP) ; son taux de plastifiant (plastifiant liquide et résine plastifiante) a été diminué avec comme objectif de maintenir la rigidité après cuisson dans une gamme aussi
10 proche que possible de celle de la composition témoin C-0 (dureté Shore A visée entre 55 et 65).

Pour la fabrication de ces compositions, on a procédé de la manière suivante: on a introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve était d'environ 60°C,
15 successivement la charge renforçante, l'élastomère diénique (coupage SBR et BR) ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation et de l'agent d'expansion ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape d'environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 150°C. On a récupéré le mélange ainsi
20 obtenu, on l'a refroidi à 50°C environ puis on a incorporé un accélérateur type sulfénamide, du soufre, ainsi que l'agent d'expansion (OBSh) et le retardateur (CTP) pour la composition C-1 selon l'invention, sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes.

25 Les compositions C-0 et C-1 ainsi préparées ont été ensuite vulcanisées sous presse, et leurs propriétés mesurées avant et après cuisson (voir tableau 2 annexé): la composition de caoutchouc selon l'invention présente après cuisson, une fois à l'état de caoutchouc mousse (i.e., expansée), une densité nettement réduite correspondant à un taux d'expansion volumique particulièrement élevé, d'environ 70%.

30 Les compositions C-0 et C-1 ainsi préparées ont été ensuite utilisées comme bandes de roulement de pneus tourisme à carcasse radiale, notés respectivement P-0 (pneus témoins) et P-1 (pneus conformes à l'invention), de dimensions 155/65 R14, conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de
35 leurs bandes de roulement.

Le tableau 2 indique les propriétés mesurées avant et après cuisson : la bande de roulement du pneu conforme à l'invention présente après cuisson, une fois à l'état de caoutchouc mousse (i.e., expansée), une densité nettement réduite correspondant à un taux d'expansion volumique
40 particulièrement élevé, d'environ 70%.

Pour caractériser ensuite les propriétés d'émission de bruit des bandes de roulement respectives, on a conduit un test de roulage des pneumatiques dans lequel on a évalué le niveau sonore émis vers l'extérieur du véhicule (test dit « coast-by ») en mesurant le niveau de pression acoustique, lors d'un roulage du véhicule à une vitesse donnée, grâce à des microphones disposés en bord de piste.

Ces essais ont été réalisés conformément aux normes JASO C606-86 et ISO 10844, relatives d'une part aux conditions de roulage du véhicule et de mesurage du bruit, d'autre part à l'état de la chaussée. En particulier, au cours du test, la vitesse du vent doit être inférieure à 5 m/s, le véhicule est lancé de manière à atteindre une vitesse de 80km/h ; à l'entrée de l'aire de mesurage, le levier de vitesse est placé en position neutre ; au cours de la traversée de l'aire de mesurage, le niveau sonore est enregistré grâce à deux microphones disposés de part et d'autre de l'aire à une hauteur d'environ 70cm.

Les résultats du tableau 3 expriment les niveaux sonores enregistrés sur le pneu P-1 conforme à l'invention et sur le pneu témoin noté P-0. Ces niveaux sont exprimés en énergie acoustique (dB(A)) qui correspond à l'intégration de la pression acoustique en fonction de la fréquence sur le domaine de fréquence considéré (entre 300 et 3000 Hz), une valeur plus basse indiquant une réduction du bruit par rapport à la référence.

A la lecture du tableau 3, on constate qu'une réduction de bruit de 2 dB, tout à fait significative pour l'homme du métier, est obtenue sur le pneu conforme à l'invention, grâce à la composition de caoutchouc mousse spécifique constituant sa bande de roulement.

Tableau 1

Composition N°:	C-0	C-1
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	6.4	6.4
noir de carbone (5)	5	5
composé sulfonyl-hydrazide (6)	-	5
plastifiant liquide (7)	15	10
résine plastifiante (8)	20	5
DPG (9)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	2	2
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (10)	2	2
soufre	1.2	1.2
accélérateur (11)	1.8	1.8
retardateur (12)	-	1.0

- (1) SBR avec 26% de motif styrène et 74% de motifs butadiène (21% de -1,4 trans, 21% de -1,4 cis et 58% de -1,2) ; Tg = -25°C ;
- (2) BR avec 0,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 97% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
- (3) silice « Ultrasil 7000 » de la société Degussa, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m²/g) ;
- (4) agent de couplage TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;
- (5) grade ASTM N234 (société Cabot) ;
- (6) OBSH ("Cellmic S" de la société Sankyo Kasei) ;
- (7) huile MES (« Catenex SNR » société Shell) ;
- (8) résine C5/C9 (« Escorez ECR-373 » de la société Exxon) ;
- (9) diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
- (10) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys) ;
- (11) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
- (12) CTP (« Vulkalent G » de la société Lanxess).

Tableau 2

Composition testée :	C-0	C-1
Densité avant cuisson du pneu	1.18	1.21
Densité après cuisson du pneu	1.18	0.71
Taux d'expansion volumique (%)	0	70

Tableau 3

Pneu testé :	P-0	P-1
Bruit extérieur (« coast by ») en dB(A)	71	69

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Pneu dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :
- 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ;
 - optionnellement, 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique ;
 - 10 - plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
 - entre 2 et 20 pce d'un composé sulfonyle-hydrazide à titre d'agent d'expansion.
- 15 **2.** Pneu selon la revendication 1, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-butadiène-isoprène et les mélanges de tels copolymères.
- 20 **3.** Pneu selon la revendication 2, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est un copolymère styrène-butadiène.
- 25 **4.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène présente une température de transition vitreuse qui est supérieure à -40°C, de préférence comprise dans un domaine de -30°C à +30°C.
- 30 **5.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'autre 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.
- 35 **6.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est un polybutadiène, ayant de préférence un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 40 **7.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.
- 40 **8.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est un polybutadiène utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.
- 40 **9.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la charge renforçante comporte une charge inorganique, du noir de carbone ou un mélange de charge inorganique et de noir de carbone.

- 5
10
15
20
25
30
10. Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le taux de charge renforçante est compris entre 50 et 150 pce, de préférence compris dans un domaine de 70 à 120 pce.
 11. Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un agent plastifiant liquide à 20°C, à un taux tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide est supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 2,5.
 12. Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le taux de composé sulfonyl-hydrazide est compris entre 3 et 15 pce.
 13. Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le composé sulfonyl-hydrazide est le 4,4'-oxy-bis(benzène-sulfonyl-hydrazide).
 14. Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc thermo-expansible est comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, de préférence dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.
 15. Pneu à l'état vulcanisé, obtenu après cuisson d'un pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
 16. Pneu selon la revendication 15, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc une fois expansée est comprise entre 0,500 et 1,000 g/cm³, de préférence dans un domaine de 0,600 à 0,850 g/cm³.
 17. Pneu selon les revendications 15 ou 16, dans lequel le taux d'expansion volumique de la composition de caoutchouc une fois expansée est compris entre 30 et 150 %, de préférence dans un domaine de 50 à 120 %.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 760264
FR 1162281

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		
X	US 2010/065173 A1 (ZHANG PING [US] ET AL) 18 mars 2010 (2010-03-18) * revendications 1,2,16,17,20; exemples I,II; tableaux 1,3 *	1-17	C08L9/06 C08L9/00 C08K3/36 C08K3/04 C08K5/43
X	----- DATABASE WPI Week 199442 Thomson Scientific, London, GB; AN 1994-338407 XP002678475, & JP 6 263921 A (BRIDGESTONE CORP) 20 septembre 1994 (1994-09-20) * abrégé *	1-17	C08J9/10 B60C1/00 B60C9/18
A	----- US 5 753 365 A (MORIMOTO YOSHIYUKI [JP] ET AL) 19 mai 1998 (1998-05-19) * le document en entier *	1-17	
A	----- WO 2011/064128 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAESAKA MASAYUKI [JP]) 3 juin 2011 (2011-06-03) * le document en entier *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- DATABASE WPI Week 201224 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-K48216 XP002678476, & KR 2011 0073059 A (HANKOOK TIRE MFG CO LTD) 29 juin 2011 (2011-06-29) * abrégé *	1-17	C08L B60C C08K C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2012		Höfler, Thomas	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
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 1162281 FA 760264**

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 **25-06-2012**

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 2010065173 A1	18-03-2010	AUCUN	
JP 6263921 A	20-09-1994	JP 3338503 B2 JP 6263921 A	28-10-2002 20-09-1994
US 5753365 A	19-05-1998	AUCUN	
WO 2011064128 A1	03-06-2011	FR 2953848 A1 WO 2011064128 A1	17-06-2011 03-06-2011
KR 20110073059 A	29-06-2011	AUCUN	