

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/077272 A1

(43) Date de la publication internationale
25 avril 2019 (25.04.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 9/00 (2006.01) C08L 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052585

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2018 (17.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1759919 20 octobre 2017 (20.10.2017) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23, Place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : **ABAD, Mathilde** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **PAGANO, Salvatore** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

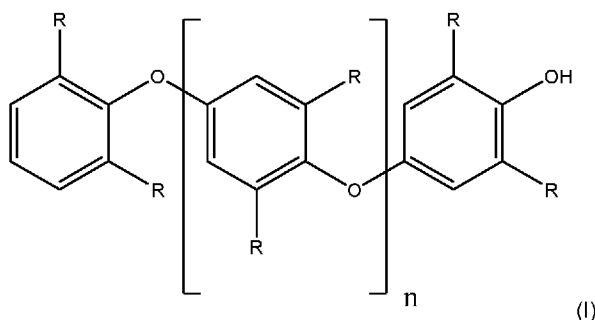
(74) Mandataire : **SIDHU, Alban** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: RUBBER COMPOSITION COMPRISING A POLYPHENYLENE ETHER RESIN AS A PLASTICISER

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RESINE DE POLYPHENYLENE ETHER COMME PLASTIFIANT



(57) Abstract: The present invention relates to a rubber composition based on at least one majority vinyl aromatic diene elastomer material, a reinforcing filler, a cross-linking system, a polyphenylene ether resin having a number average molecular weight (Mn) within a range from 800 to 1500 g/mol and having a general formula (I) in which the R groups represent independently of each other a hydrogen atom or an alkyl radical, and n is between 6 and 12. The invention also relates to semi-finished tyre products and tyres comprising said composition.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique vinyloaromatique majoritaire, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine polyphénylène éther présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol et de formule générale (I) dans laquelle les groupes R représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et n est compris entre 6 et 12. L'invention concerne également des semi-finis de pneumatique et les pneumatiques comprenant cette composition.

[Suite sur la page suivante]

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RESINE DE
POLYPHENYLENE ETHER COMME PLASTIFIANT

[001] La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc destinées
5 notamment à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour
pneumatiques, en particulier des compositions de caoutchouc pour bandes de roulement
de pneumatique présentant une grande facilité de fabrication des mélanges et une bonne
résistance à l'usure en pneumatique.

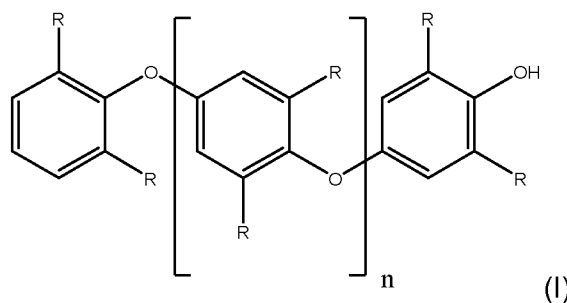
[002] Les pneumatiques sont soumis à de nombreuses sollicitations lors de leur usage.
10 Les bandes de roulement de pneumatique notamment, doivent obéir à un grand nombre
d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à
l'usure, une bonne adhérence, sur route sèche comme sur route mouillée. Les mélanges
pour ces pneumatiques doivent aussi présenter une bonne processabilité, c'est-à-dire
qu'ils doivent être faciles à fabriquer.

[003] Il est connu d'utiliser dans les compositions de pneumatique des élastomères,
15 combinés à des charges renforçantes, et à des agents plastifiants. Classiquement, ces
agents plastifiants peuvent être des huiles plastifiantes ou des résines plastifiantes, telles
que décrites dans de nombreux documents, par exemple dans les demandes de brevet
FR 2866028, FR 2877348 ou FR 2889538, décrivant notamment l'utilisation de résines
20 thermoplastiques comme résines plastifiantes.

[004] Par ailleurs, la demanderesse a décrit dans le document WO2015/091921 une
composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique vinylaromatique
majoritaire, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine
thermoplastique comprenant des motifs polyphénylène éther éventuellement substitués,
25 ladite résine présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à
6000 g/mol. Les exemples proposent des résines présentées avec une Mn de 2350 g/mol
et de 1800 g/mol par exemple. Ce document indique que l'utilisation d'une telle résine
permet de façon surprenante d'améliorer le compromis de performance entre la facilité de
fabrication des mélanges et l'adhérence des pneumatiques. De plus, l'utilisation de ces
30 résines thermoplastiques à base de motifs polyphénylène éther éventuellement substitués
permet de diminuer la quantité de résine par rapport aux résines thermoplastiques
plastifiantes classiques, ce qui permet d'avoir une diminution du collant à cru des
compositions lié à l'utilisation de ces résines et donc de faciliter la fabrication des
pneumatiques comprenant ces compositions.

[005] A présent, la demanderesse a découvert qu'une sélection particulière parmi les résines comprenant des motifs polyphénylène éther connues permettait de décaler davantage la transition vitreuse du mélange et par conséquent de diminuer la quantité de résine thermoplastique classique contenue dans le mélange.

- 5 **[006]** En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique vinylaromatique majoritaire, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine polyphénylène éther présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol et de formule générale (I)



dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et n est compris entre 6 et 12.

[007] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle ladite résine présente une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise dans un domaine allant de 800 à 1300 g/mol, plus préférentiellement comprise dans un domaine allant de 800 à 1100 g/mol.

[008] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'élastomère diénique vinylaromatique présente un taux de vinylaromatique supérieur à 10%, de préférence compris entre 10% et 50%, plus préférentiellement entre 10% et 30%, de manière très préférentielle entre 12 et 28% et de manière encore plus préférentielle entre 14 et 20%.

[009] Préférentiellement, l'élastomère diénique vinylaromatique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères d'isoprène et de styrène, les copolymères de butadiène, d'isoprène et de styrène et les mélanges de ces élastomères, et de préférence dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et de styrène et les mélanges de ces derniers. De préférence également, le taux d'élastomère diénique vinylaromatique est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), et plus préférentiellement, de 85 à 100 pce.

[0010] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la résine polyphénylène éther présente une température de transition vitreuse (T_g), mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, comprise dans un domaine allant de 0 à 130°C, de préférence, de 5 à 115°C et plus préférentiellement, de 5 à 100°C.

[0011] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la résine polyphénylène éther présente la formule générale (I) dans laquelle les groupements R représentent tous un atome d'hydrogène ou tous un radical alkyle identique.

[0012] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle les groupements R représentent un radical méthyle.

[0013] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle n est compris entre 7 et 10.

[0014] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le taux de ladite résine polyphénylène éther est compris dans un domaine allant de 1 à 90 pce, de préférence de 2 à 80 pce, plus préférentiellement, de 3 à 60 pce, mieux de 5 à 60 pce.

[0015] De manière préférentielle, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone et/ou de la silice.

[0016] De manière préférentielle également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante représente entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce.

[0017] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante comporte majoritairement du noir de carbone. Préférentiellement, le noir de carbone représente de 60 à 160 pce, de préférence de 70 à 150 pce.

[0018] Alternativement et de préférence également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante comporte majoritairement de la silice. Préférentiellement, la silice représente de 60 à 160 pce, de préférence de 70 à 150 pce.

[0019] L'invention a également pour objet les articles en caoutchouc finis ou semi-finis comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

[0020] L'invention a également pour objet les pneumatiques comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention, et notamment les pneumatiques dans lesquels la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'invention.

[0021] Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des véhicules tourisme comme à des véhicules deux roues (moto, vélo), véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0022] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. Tests

I.1. Propriétés dynamiques après cuisson

[0023] les compositions de caoutchouc sont caractérisées après cuisson, comme indiqué ci-après.

[0024] Les propriétés dynamiques G^* sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (c'est dire cuit jusqu'à un taux de conversion d'au moins 90%) (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 78,5 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterne, à la fréquence de 10 Hz.

[0025] On effectue un balayage en température à vitesse de montée en température constante de +1.5°C/min à contrainte de cisaillement crête-crête imposée de 0,7MPa. L'éprouvette est sollicitée en cisaillement sinusoïdal à 10 Hz, symétriquement autour de sa position d'équilibre. Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*), la partie visqueuse du module de cisaillement (G''), notée $G''(T)$.

[0026] La température de transition vitreuse (notée T_g) selon l'invention correspond à la température à laquelle on observe le maximum observé de G'' lors du balayage en température. Ainsi, dans la présente description, sauf indication expresse différente, la T_g est définie comme la température à laquelle on observe le maximum de G'' (G'' représentant de manière connue la partie visqueuse du module de cisaillement), lors du balayage en température d'un échantillon réticulé soumis à une sollicitation sinusoïdale à contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz. Comme indiqué

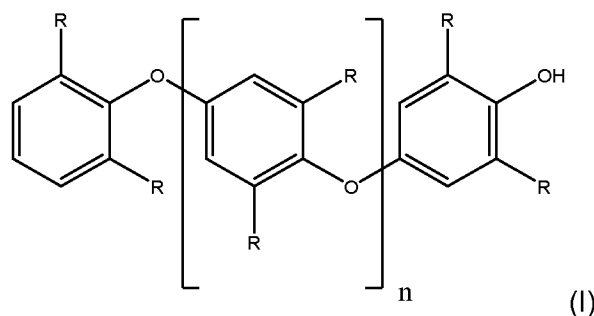
précédemment, cette Tg est mesurée lors de la mesure des propriétés dynamiques, sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96.

I.2. Mesure de la masse moléculaire (GPC)

- 5 **[0027]** La masse moléculaire des résines PPE est mesurée comme indiqué ci-après.
- [0028]** La technique SEC (Size Exclusion Chromatography) permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.
- 10 **[0029]** Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.
- [0030]** Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse.
- 15 Celui-ci est simplement solubilisé dans le solvant d'élution à une concentration d'environ 1 g/L. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm avant injection.
- [0031]** L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane sans antioxydant, le débit est de 1 mL.min⁻¹, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 45 min. Les colonnes utilisées
- 20 sont un jeu de quatre colonnes AGILENT de dénomination commerciale deux "PL GEL MIXED D" et deux "PL GEL MIXED E". Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µL. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS EMPOWER".
- 25 **[0032]** Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalon.

II. Conditions de réalisation de l'invention

- [0033]** La composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'au moins un
- 30 élastomère diénique vinylaromatique majoritaire, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine polyphénylène éther présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol et de formule générale (I)



dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et n est compris entre 6 et 12.

[0034] Par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

[0035] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

[0036] Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères.

II.1. Elastomères

[0037] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend un élastomère diénique vinyларomatique majoritaire.

[0038] Par élastomère ou caoutchouc "diénique", doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

5 **[0039]** Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique vinylaromatique tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

[0040] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-
10 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, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

[0041] A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène,
15 l'alphaméthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0042] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir
20 toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent 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
25 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
30 que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973). Comme autres exemples

d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères diéniques vinylaromatiques (tels que SBR) du type époxydés.

[0043] De préférence, l'élastomère diénique vinylaromatique de la composition conforme à l'invention possède un taux de vinylaromatique supérieur à 10%, de préférence compris entre 10% et 50%, plus préférentiellement entre 10% et 30%, de manière très préférentielle entre 12% et 28% et de manière encore plus préférentielle entre 14% et 20%. Plus préférentiellement l'élastomère diénique vinylaromatique de la composition conforme à l'invention est un élastomère diénique styrénique (c'est-à-dire que la partie vinylaromatique est une partie styrénique), avec un taux de styrène supérieur à 10%, de préférence compris entre 10% et 50%, plus préférentiellement entre 10% et 30%, de manière très préférentielle entre 12% et 28% et de manière encore plus préférentielle entre 14% et 20%.

[0044] De préférence, l'élastomère diénique vinylaromatique de la composition conforme à l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques styréniques fortement insaturés constitué par les copolymères styréniques de butadiène, les copolymères styréniques d'isoprène 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-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

[0045] Conviennent notamment, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999 comprise entre 20°C et -70°C et plus particulièrement entre 0°C et -50°C, une teneur en styrène supérieure à 10%, de préférence comprise entre 10% et 50%, plus préférentiellement entre 10% et 30%, de manière très préférentielle entre 12% et 28% et de manière encore plus préférentielle entre 14% et 20%, et 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%.

[0046] Conviennent également les copolymères isoprène-styrène (SIR) et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50% et une Tg, mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, comprise entre 25°C et -50°C.

[0047] Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 15% et 50% en poids, plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60%

en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg, mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, comprise entre 20°C et -60°C.

- 10 **[0048]** De manière très préférentielle, l'élastomère diénique vinylaromatique de la composition conforme à l'invention est un SBR. De manière connue, le SBR peut être préparé en émulsion ("ESBR") ou préparé en solution ("SSBR").

[0049] Les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique vinylaromatique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques vinylaromatiques, le ou les élastomères diéniques vinylaromatiques, toujours majoritaires, pouvant être utilisés en association avec d'autres élastomères connus de l'homme de l'art tels que par exemple, un caoutchouc naturel (NR) ou un polybutadiène (BR).

[0050] Le taux d'élastomère diénique vinylaromatique est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce, plus préférentiellement de 85 à 100 pce et très préférentiellement ce taux est de 100 pce, c'est-à-dire qu'il n'y a que des élastomères diéniques vinylaromatiques dans la composition.

II.2. Charge renforçante

25 **[0051]** 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, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

30 **[0052]** Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les 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 noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772).

Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0053] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les 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.

[0054] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

[0055] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

[0056] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 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, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[0057] La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0058] De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

[0059] Selon un premier mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise le noir de carbone comme charge renforçante majoritaire entre 60 et 160 pce, plus préférentiellement entre 70 et 150 pce.

[0060] Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise la silice comme charge renforçante majoritaire entre 60 et 160 pce, plus préférentiellement entre 70 et 150 pce, et optionnellement du noir de carbone ; 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 5 pce).

[0061] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

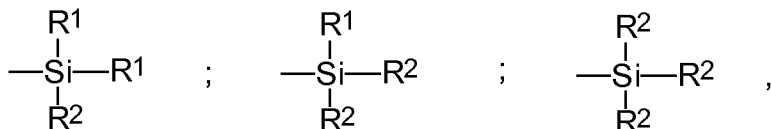
[0062] On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

[0063] Convienient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale suivante:

$$Z - A - S_x - A - Z$$
, 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 C1-C18 ou des groupements arylène en C6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en C1-C4, en particulier le propylène) ;

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



dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, 5
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, 10
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).

[0064] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur 15
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).

[0065] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les 20
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 bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃Si]₂ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, 25
de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃Si]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 particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

[0066] A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment 30
des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane

(R2 = OH dans la formule 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-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0067] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 16 pce, plus préférentiellement entre 5 et 15 pce.

[0068] 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.

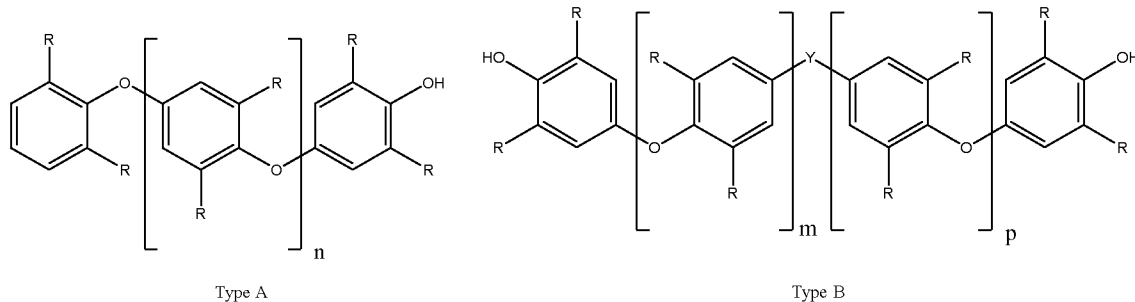
II.3. Résine PPE

[0069] La composition selon l'invention comprend une résine polyphénylène éther (en abrégé « résine PPE »). Ce type de composé est décrit par exemple dans l'encyclopédie « Ullmann's encyclopédia of industrial chemistry » éditée par VCH, vol A 21, pages 605-614, 5^e édition, 1992.

[0070] De manière connue, les résines PPE ont habituellement des masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) variables, le plus souvent de 15000 à 30000 g/mol, dans le cas des hautes masses comme celles-ci, la Mn est mesurée de manière connue de l'homme de l'art par SEC (encore nommée GPC, comme dans la référence US4588806, colonne 8).

[0071] Pour les besoins de l'invention, on utilise pour la composition de l'invention une résine PPE possédant une masse Mn inférieure aux masses régulièrement rencontrées et notamment comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol, de préférence de 800 à 1300 g/mol et en particulier une Mn comprise dans un domaine variant de 800 à 1100 g/mol. Les masses moléculaires sont mesurées selon la méthode décrite plus haut.

[0072] Plusieurs types de structure peuvent correspondre aux résines PPE, selon l'enchaînement des monomères. Par exemple, on peut avoir des structures de type A ou B.



[0073] Les formules de type A et B sont des exemples et d'autres structures de résines PPE sont possibles. Les formules de type A et B existent dans le commerce et par exemple, la résine « Noryl SA 120 » ($M_n=3300$ g/mol selon la méthode décrite plus haut), ou la résine « Noryl SA 90 » ($M_n=2300$ g/mol selon la méthode décrite plus haut) de la société SABIC Innovative Plastics respectivement.

Préparation de résines PPE de masse moléculaire comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol

[0074] Des résines PPE de type A et B présentant une faible masse moléculaire peuvent être obtenues en partant des résines PPE commerciales de plus haute masse moléculaire, telles que « Noryl SA 120 » et « Noryl SA90 » par une extraction sélective des basses masses moléculaires contenues dans ces produits. Cette extraction sélective a été effectuée grâce à une solubilisation préalable dans un bon solvant des produits et suivie d'une précipitation contrôlée par l'ajout d'un mauvais solvant.

Préparation de la résine PPE de type A de masse moléculaire de 950 g/mol (Notée Résine A1) :

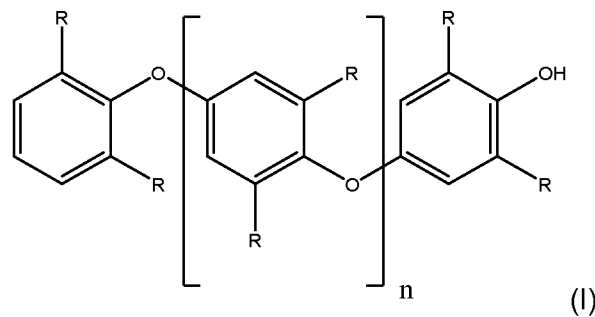
[0075] 1kg de résine PPE « Noryl SA120 » est mélangé à 3kg de toluène à 60°C. On agite jusqu'à solubilisation totale de la résine PPE. On ajoute alors 20kg de méthanol et on agite pendant 30 minutes pour homogénéisation. On laisse librement refroidir la suspension jusqu'à température ambiante et on sépare par décantation le précipité du surnageant. Le surnageant est débarrassé de ses solvants par évaporation. On récupère 0,12kg d'une poudre jaune-vert. La résine A1 est une résine PPE de formule générale (I), de type A, dans laquelle les groupements R sont des radicaux méthyles et $n=8$.

Préparation de la résine PPE de type B de masse moléculaire de 950 g/mol (Notée Résine B1) :

[0076] 1kg de résine PPE « Noryl SA90 » est mélangé à 3kg de toluène à 60°C. On agite jusqu'à solubilisation totale de la résine PPE. On ajoute alors 42,8kg de méthanol et on agite pendant 30 minutes pour homogénéisation. On laisse librement refroidir la

suspension jusqu'à température ambiante et on sépare par décantation le précipité du surnageant. Le surnageant est débarrassé de ses solvants par évaporation. On récupère 0,3kg d'une poudre jaune. La résine B1 est une résine PPE de formule générale différente de la formule générale (I), de type B, dans laquelle le groupement Y est un diméthyléthylène, les groupements R sont des radicaux méthyles et $m+p=5$.

[0077] Pour les besoins de l'invention, la résine présente la formule générale (I), de type A :



dans laquelle :

- les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ; de préférence les groupements R représentent tous un atome d'hydrogène ou tous un radical alkyle (préférentiellement méthyle, éthyle, propyle ou butyle), et plus préférentiellement, les groupements R représentent un radical méthyle.
- n est compris entre 6 et 12, de préférence entre 7 et 10.

- [0078]** Préférentiellement, la valeur de l'indice de polydispersité I_p (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids et M_n masse moléculaire moyenne en nombre) de la résine PPE est inférieure ou égale à 5, plus préférentiellement inférieure ou égale à 3 et plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 2.

- [0079]** La résine PPE utile aux besoins de l'invention présente préférentiellement une température de transition vitreuse (T_g), mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999 comprise dans un domaine allant de 0 à 130°C, de préférence de 5 à 115°C et plus préférentiellement de 5 à 100°C..

- [0080]** Le taux de résine PPE dans la composition est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 90 pce, plus préférentiellement de 2 à 80 pce, plus préférentiellement encore de 3 à 60 pce et très préférentiellement de 5 à 60 pce.

II.4. Système de réticulation

[0081] Le système de réticulation peut être un système de vulcanisation, il est préférentiellement à base de soufre ou de donneurs de soufre et d'accélérateur primaire de vulcanisation (préférentiellement 0,5 à 10,0 pce d'accélérateur primaire). A ce système de vulcanisation viennent optionnellement s'ajouter, divers accélérateurs secondaires et/ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc (préférentiellement pour 0,5 à 10,0 pce), acide stéarique ou autres. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce, par exemple entre 0,5 et 3,0 pce lorsque l'invention est appliquée à une bande de roulement de pneumatique.

[0082] 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 type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyl-dithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

II.5. Additifs divers

[0083] Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement conformes à 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, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou des agents plastifiants. De préférence cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide autre que la résine précédemment décrite (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux.

[0084] Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques 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 étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

II.6. Préparation des compositions de caoutchouc

[0085] Les compositions utilisées dans les bandes de roulement de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

[0086] Le procédé pour préparer de telles compositions comporte par exemple les étapes suivantes :

- Incorporer aux élastomères, notamment à l'élastomère diénique vinylaromatique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), la charge renforçante, la résine PPE et les éventuels autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

[0087] A titre d'exemple, la 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, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (les élastomères, la charge renforçante, la résine PPE et autres), puis dans

un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après
5 refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0088] La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous
10 la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

[0089] L'invention concerne les pneumatiques et les produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, les articles de caoutchouc tant à l'état cru (c'est à
15 dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

II.7. Pneumatique de l'invention

[0090] La composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée dans différentes parties du pneumatique, notamment dans le sommet, la carcasse, la zone du bourrelet, la
20 zone du flanc et la bande de roulement (incluant notamment la sous-couche de la bande de roulement).

[0091] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc précédemment décrite peut être utilisée dans le pneumatique comme une couche élastomère rigide dans au moins une partie du pneumatique.

[0092] Par « couche » élastomère, on entend tout élément tridimensionnel, en
25 composition de caoutchouc (ou « élastomère », les deux étant considérés comme synonymes), de forme et d'épaisseur quelconques, notamment feuille, bande, ou autre élément de section droite quelconque, par exemple rectangulaire ou triangulaire.

[0093] Tout d'abord, la couche élastomère peut être utilisée en sous couche de bande de
30 roulement disposée dans le sommet du pneumatique, entre d'une part la bande de roulement, i.e., la portion destinée à entrer au contact de la route lors du roulage, et d'autre part la ceinture renforçant ledit sommet. L'épaisseur de cette couche élastomère

est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 à 10 mm, notamment dans un domaine de 1 à 5 mm.

[0094] Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée pour former une couche élastomère, disposée dans la région de la zone du bourrelet du pneumatique, radialement entre la nappe carcasse, la tringle et le retournement de la nappe carcasse.

[0095] Un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention peut être l'utilisation de la composition selon l'invention pour former une couche élastomère disposée dans la zone du flanc du pneumatique.

[0096] Alternativement, la composition de l'invention peut avantageusement être utilisée dans la bande roulement du pneumatique.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III.1. Préparation des compositions

[0097] On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60 °C, successivement l'élastomère diénique vinylaromatique, la charge renforçante et la résine PPE, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 180°C.

[0098] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre, un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0099] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

III.2. Essais de compositions de caoutchouc

[00100] Cet essai illustre des compositions de caoutchouc utilisées dans des bandes de roulement de pneumatiques. Ces compositions permettent d'augmenter la Tg du mélange. Pour cela, des compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment.

[00101] La composition C1 ci-dessous ne comprend pas de résine PPE. Les compositions témoins C2, C3 et C4 comprennent des résines PPE non conformes à la présente invention. La composition C5 est conforme à l'invention. Les formulations (en pce ou parties en poids pour cent parties d'élastomère) et leurs propriétés mécaniques ont été résumées dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous.

Tableau 1

Composition	C1	C2	C3	C4	C5
SBR (1)	100	100	100	100	100
Silice (2)	70	85	85	85	85
Silane (3)	5	7	7	7	7
Résine PPE 1 (4)	-	25	-	-	-
Résine PPE 2 (5)	-	-	25	-	-
Résine PPE 3 (6)	-	-	-	25	-
Résine PPE 4 (7)	-	-	-	-	25
DPG (8)	1	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO (9)	3	3	3	3	3
Acide stéarique (10)	2	2	2	2	2
6PPD (11)	2	2	2	2	2
Soufre	1	1	1	1	1
CBS (12)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

- (1) SBR avec 15% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999 de -65°C) ;
- (2) Silice « Zeosil1165MP » de la société Solvay de surface BET $160\text{m}^2/\text{g}$;
- (3) Agent de couplage TESPT : « SI69 » de la société Evonik ;
- (4) Résine PPE 1 : Poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther) « Noryl SA120 » de la société Sabic, $M_n = 3300\text{ g/mol}$;
- (5) Résine PPE 2 : Poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène éther) « Noryl SA90 » de la société Sabic, $M_n = 2350\text{ g/mol}$;
- (6) Résine PPE 3: résine PPE B1 obtenue selon le mode opératoire décrit plus haut de $M_n = 950\text{g/mol}$;

- (7) Résine PPE 4 : résine PPE A1 obtenue selon le mode opératoire décrit plus haut de Mn = 950 g/mol ;
- (8) Diphénylguanidine : « Perkacit DPG » de la société Flexsys ;
- (9) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore) ;
- 5 (10) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniquema) ;
- (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine Santoflex 6-PPD de la société Flexsys;
- (12) N-cyclohexyl-benzothiazyl sulphénamide (Santocure CBS de la société Flexsys).

10

Tableau 2

Composition	C1	C2	C3	C4	C5
Tg (°C)	-55	-54	-51	-51	-47

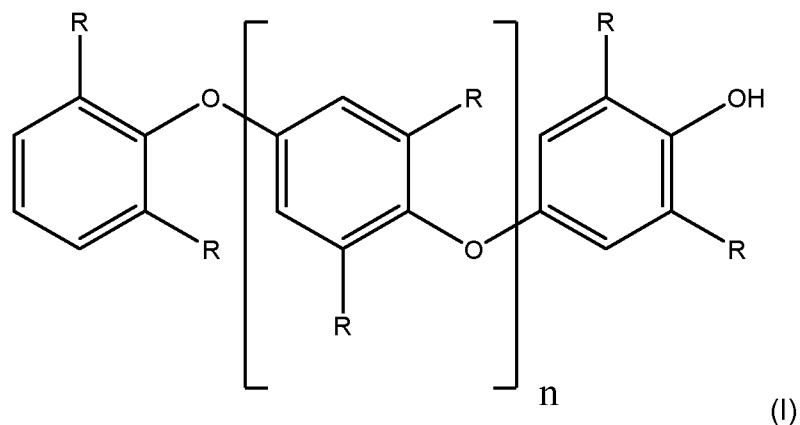
[00102] On note que les compositions C2 et C3 présentent des températures de transition vitreuse proches et supérieures à celle de la composition C1 exempte de plastifiant de haute Tg. Dans la composition C4, on observe que le passage à une Mn plus faible d'une résine PPE de type B modifie peu son aptitude à modifier la Tg du mélange. En revanche et de manière surprenante on constate dans C5 que pour la résine PPE de type A une diminution de la Mn conduit à une augmentation bien plus accrue de la Tg du mélange. On a constaté également de manière surprenante que la composition

15 C5 conforme à l'invention présente une Tg bien plus élevée que la composition C4 alors que les résines PPE contenues dans ces compositions ont une masse moléculaire comparable.

20

Revendications

- 5 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique vinylaromatique majoritaire, une charge renforçante, un système de réticulation, une résine polyphénylène éther présentant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise dans un domaine allant de 800 à 1500 g/mol et de formule générale (I)



- 10 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, et n est compris entre 6 et 12.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ladite résine présente une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise dans un domaine allant de 800 à 1300 g/mol.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ladite résine présente une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise dans un domaine allant de 800 à 1100 g/mol.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle l'élastomère diénique vinylaromatique présente un taux de vinylaromatique supérieur à
- 20 10%.
5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle l'élastomère diénique vinylaromatique présente un taux de vinylaromatique compris entre 10% et 50%, de préférence entre 10% et 30%.
6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle l'élastomère diénique
- 25 vinylaromatique présente un taux de vinylaromatique compris entre 12% et 28%, de préférence entre 14% et 20%.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'élastomère diénique vinylaromatique est choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et de styrène, les copolymères d'isoprène et de styrène, les copolymères de butadiène, d'isoprène et de styrène et les mélanges de ces élastomères, et de préférence dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et de styrène et le mélanges de ces derniers.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux d'élastomère diénique vinylaromatique est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), de préférence de 85 à 100 pce.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine polyphénylène éther présente une température de transition vitreuse (Tg), mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 de 1999, comprise dans un domaine allant de 0 à 130°C, de préférence de 5 à 115°C.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine polyphénylène éther présente la formule générale (I) dans laquelle les groupements R représentent tous un atome d'hydrogène ou tous un radical alkyle identique.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupements R représentent un radical méthyle.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle n est compris entre 7 et 10.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de ladite résine polyphénylène éther est compris dans un domaine allant de 1 à 90 pce, de préférence de 2 à 80 pce.
14. Composition de caoutchouc selon la revendication 13 dans laquelle le taux de ladite résine polyphénylène éther est compris dans un domaine allant de 3 à 60 pce, de préférence de 5 à 60 pce.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone et/ou de la silice.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle la charge renforçante représente entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la charge renforçante comporte majoritairement du noir de carbone.
18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle le noir de carbone représente de 60 à 160 pce, de préférence de 70 à 150 pce.
- 5 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la charge renforçante comporte majoritairement de la silice.
20. Composition selon la revendication 19, dans laquelle la silice représente de 60 à 160 pce, de préférence de 70 à 150 pce.
21. Article de caoutchouc fini ou semi-fini comportant une composition de caoutchouc
10 selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
22. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
23. Pneumatique selon la revendication 22 dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052585

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

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/091918 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-31	1-23
A	----- EP 2 821 251 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 7 January 2015 (2015-01-07) paragraph [0192] - paragraph [0196] -----	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2019

Date of mailing of the international search report

26/02/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/052585

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015091918 A1	25-06-2015	CN 105992798 A	05-10-2016
		EP 3083814 A1	26-10-2016
		FR 3015504 A1	26-06-2015
		JP 2017502142 A	19-01-2017
		US 2016319114 A1	03-11-2016
		WO 2015091918 A1	25-06-2015

EP 2821251 A1	07-01-2015	CN 104144797 A	12-11-2014
		EP 2821251 A1	07-01-2015
		JP 6114739 B2	12-04-2017
		JP WO2013129629 A1	30-07-2015
		US 2015114539 A1	30-04-2015
		WO 2013129629 A1	06-09-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052585

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L9/00 B60C1/00 C08L9/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/091918 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-31 -----	1-23
A	EP 2 821 251 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 7 janvier 2015 (2015-01-07) alinéa [0192] - alinéa [0196] -----	1-23
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
12 février 2019	26/02/2019	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052585

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015091918 A1	25-06-2015	CN 105992798 A	05-10-2016
		EP 3083814 A1	26-10-2016
		FR 3015504 A1	26-06-2015
		JP 2017502142 A	19-01-2017
		US 2016319114 A1	03-11-2016
		WO 2015091918 A1	25-06-2015

EP 2821251 A1	07-01-2015	CN 104144797 A	12-11-2014
		EP 2821251 A1	07-01-2015
		JP 6114739 B2	12-04-2017
		JP WO2013129629 A1	30-07-2015
		US 2015114539 A1	30-04-2015
		WO 2013129629 A1	06-09-2013
