

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 décembre 2011 (01.12.2011)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/147711 A1

PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 9/06 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) B60C 9/18 (2006.01)

TIRE Co., Ltd, 880 Uekino-cho, Ota, Gunma 373-8668 (JP).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/057922

(74) Mandataire : RIBIERE, Joël; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(22) Date de dépôt international :
17 mai 2011 (17.05.2011)

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1054096 27 mai 2010 (27.05.2010) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
[CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs; et

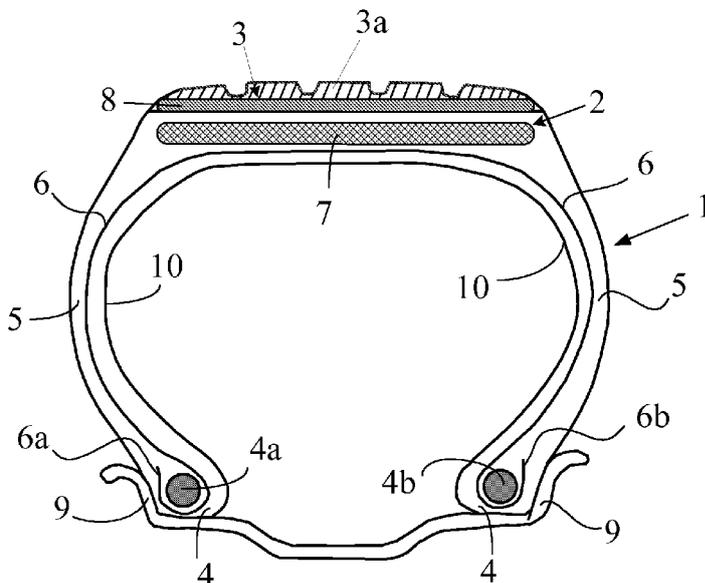
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
SHIMANAKA, Nanae [JP/JP]; NIHON MICHELIN
TIRE Co., Ltd, 880 Uekino-cho, Ota, Gunma 373-8668 (JP). TANAKA, Mitsue [JP/JP]; NIHON MICHELIN

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : TIRE, THE CROWN AREA OF WHICH IS PROVIDED WITH AN INNER LAYER FOR REDUCING RUNNING NOISE

(54) Titre : BANDAGE PNEUMATIQUE DONT LA ZONE SOMMET EST POURVUE D'UNE COUCHE INTERNE REDUISANT LES BRUITS DE ROULAGE

Fig. 1



(57) Abstract : The invention relates to a radial tire (1) for a motor vehicle, comprising: a crown (2) comprising a tread (3) provided with at least one radially outer portion (3a) for contacting the road; two inextensible beads (4); two sidewalls (5) connecting the beads (4) to the tread (3); a carcass reinforcement (6) extending into the two sidewalls (5) and being anchored in the beads (4); a crown reinforcement or belt (7) circumferentially provided between the radially outer portion (3a) of the tread (3) and the carcass reinforcement (6); a radially inner elastomer layer (8), referred to as the "crown inner layer," having a formulation that is different than that of the radially outer portion (3a) of the tread (3) and the carcass reinforcement (6); characterized in that said crown inner layer (8) is capable of reducing the running noise of the tire, and comprises a rubber composition comprising 50 to 100 pce of a styrene-butadiene copolymer having a glass transition temperature of higher than -10°C, a reinforcing filler, and a cross-linking system.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/147711 A1

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, **Publiée :**
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

Pneumatique radial (1) pour véhicule automobile, comportant : - un sommet (2) comportant une bande de roulement (3) pourvue d'au moins une partie (3a) radialement externe destinée à entrer au contact de la route; - deux bourrelets inextensibles (4), deux flancs (5) reliant les bourrelets (4) à la bande de roulement (3), une armature de carcasse (6) passant dans les deux flancs (5) et ancrée dans les bourrelets (4); - une armature de sommet ou ceinture (7) disposée circonférentiellement entre la partie (3a) radialement externe de la bande de roulement (3) et l'armature de carcasse (6); - une couche élastomère radialement interne (8) dite «couche interne de sommet», de formulation différente de la formulation de la partie radialement externe (3a) de la bande de roulement, cette couche interne de sommet étant elle-même disposée circonférentiellement entre la partie (3a) radialement externe de la bande de roulement (3) et l'armature de carcasse (6), caractérisé en ce que cette couche interne de sommet (8), apte à réduire les bruits de roulage du pneumatique, comporte une composition de caoutchouc comportant 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ayant une température de transition vitreuse supérieure à -10°C, une charge renforçante et un système de réticulation.

**BANDAGE PNEUMATIQUE DONT LA ZONE SOMMET
EST POURVUE D'UNE COUCHE INTERNE RÉDUISANT LES BRUITS DE ROULAGE**

5 1. DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention est relative aux pneumatiques pour véhicules automobiles ainsi qu'aux compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de tels pneumatiques.

10 Elle est plus particulièrement relative aux compositions caoutchouteuses utilisées dans le sommet ("*crown*") des pneumatiques à armature de carcasse radiale, pour réduire le bruit émis par ces pneumatiques lors du roulage.

15 2. ETAT DE LA TECHNIQUE

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

25

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

- 30 - 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 du spectre (jusqu'à environ 400 Hz) ;
- 35 - les ondes acoustiques émises par le pneumatique 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).

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" ("*road noise*") fait
40 référence à la gêne due à la résonance de la cavité de gonflage de l'enveloppe du pneumatique.

En ce qui concerne le bruit émis à l'extérieur du véhicule, sont pertinentes les diverses interactions entre le pneumatique et le revêtement routier, le pneumatique 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. Le bruit dit de crissement ("*squeal noise*") fait référence au bruit, grincement aigu que peuvent faire les pneumatiques sous l'effet d'un frottement de leur bande de roulement lors d'un glissement, en particulier lors de virages à basse vitesse (par exemple lors d'un passage dans un rond-point) sur des revêtements de chaussée rendus lisses après utilisation prolongée et vieillissement ; la gamme spécifique de fréquences concernées correspond ici à une plage allant de 2000 à 10 000 Hz environ.

15

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches une composition de caoutchouc spécifique qui, incorporée à la structure interne des pneumatiques, possède des propriétés de barrière au son améliorées dans une plage de fréquence située entre 2000 et 4000 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 pneumatiques. En outre, cette composition spécifique a pour avantage de réduire sensiblement les bruits de crissement de plus haute fréquence.

25 En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un pneumatique radial pour véhicule automobile, comportant :

- un sommet comportant une bande de roulement pourvue d'au moins une partie radialement externe destinée à entrer au contact de la route ;
- 30 ○ deux bourrelets inextensibles, deux flancs reliant les bourrelets à la bande de roulement, une armature de carcasse passant dans les deux flancs et ancrée dans les bourrelets ;
- une armature de sommet ou ceinture disposée circonférentiellement entre la partie radialement externe de la bande de roulement et l'armature de carcasse ;
- 35 ○ une couche élastomère radialement interne dite « couche interne de sommet », de formulation différente de la formulation de la partie radialement externe de la bande de roulement, cette couche interne de sommet étant elle-même disposée circonférentiellement entre la partie radialement externe de la bande de roulement et l'armature de carcasse,

40

et étant caractérisé en ce que cette couche interne de sommet comporte une composition de caoutchouc comportant 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ayant une Tg (température de transition vitreuse) supérieure à -10°C, une charge renforçante et un système de réticulation.

5

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

10

L'invention concerne les pneumatiques ci-dessus tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

15

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 à 3 relatives à ces exemples qui schématisent, en coupe radiale, des exemples de pneumatiques radiaux conformes à l'invention.

20

4. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

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

25

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 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.

30

L'abréviation "pce" (usuellement "*phr*" en anglais) signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère ou caoutchouc (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

35

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).

5 Le pneumatique de l'invention a donc pour caractéristique essentielle d'être pourvu d'une couche interne de sommet comportant une composition de caoutchouc qui comporte au moins 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ayant une température de transition vitreuse supérieure à -10°C , une charge renforçante et un système de réticulation, composants qui vont être décrits en détail ci-après.

10 4.1 – Formulation de la couche interne de sommet

A) Copolymère à base de styrène et de butadiène

15 La composition de caoutchouc formant la sous-couche élastomère de protection a pour première caractéristique essentielle 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. Une deuxième caractéristique essentielle est que sa T_g est supérieure à -10°C , en particulier comprise entre -10°C et $+30^{\circ}\text{C}$.

20 Préférentiellement, le taux dudit copolymère, dans la couche élastomère de protection, est compris dans un domaine de 50 à 90 pce, plus préférentiellement dans un domaine de 60 à 85 pce.

25 A titre de monomères butadiène conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$)-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
30 notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes.

35 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 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.

- 5 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 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
10 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%.
- 15 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%.

20

De préférence, la Tg dudit copolymère à base de styrène et de butadiène est supérieure à 0°C, notamment comprise entre 0°C et +30°C (par exemple dans un domaine de +5°C à +25°C).

- 25 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).

- 30 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%. Des SBR à relative haute Tg sont bien connus de l'homme du métier, ils ont été notamment utilisés dans des bandes de roulement de pneumatiques pour améliorer certaines de
35 leurs propriétés d'usage.

- 40 Au copolymère à base de styrène et de butadiène ci-dessus, peut être associé au moins un 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 (pour rappel, pce signifiant parties

en poids pour cent parties d'élastomère, c'est-à-dire du total des élastomères présents dans la couche interne de sommet).

5 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).

10 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
15 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
20 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 préférentiellement encore supérieur à 98%.

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

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

B) Charge renforçante

La couche interne de sommet comporte tout type de charge dite renforçante, connue pour ses
35 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 à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

Une telle charge renforçante 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.

5

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 supérieur à 20 pce, en particulier compris entre 20 et 100 pce. Au-delà de 100 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le

10 taux de charge renforçante totale est plus préférentiellement compris dans un domaine de 30 à 90 pce.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi

15 ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone des séries 100, 200, 300, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. 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).

20

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.

25

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" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte

30 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.

35

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement 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"

40 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.

5 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.

10 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).

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

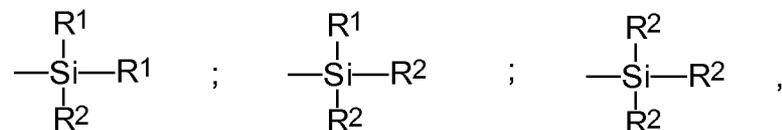
(I) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

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

20 - 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:

25



dans lesquelles:

30 - 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).

35 - 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 alkoxysilanes 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 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 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 alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = 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 WO2007/061550, 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.

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.

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

Lorsque les couches internes de sommet sont renforcées par une charge inorganique telle que silice, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 12 pce.

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 telle que du noir de carbone, 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. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

C) Système de réticulation

Le système de réticulation 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 plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

D) Additifs divers

La couche interne de sommet peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, comme par exemple des agents de protection tels que anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques, par exemple du type naphthéniques ou paraffiniques, à haute ou de préférence à basse viscosité, des huiles MES ou TDAE, des résines plastifiantes hydrocarbonées à haute Tg, des agents facilitant la mise en œuvre (processabilité) des compositions à l'état cru, des résines tackifiantes, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs ou des donneurs de méthylène tels que par exemple hexaméthylènetétramine ou hexaméthoxyméthylmélamine.

En particulier, il s'est avéré que des résines plastifiantes hydrocarbonées à haute Tg, de préférence supérieure à 20°C, plus préférentiellement supérieure à 30°C (mesurée selon ASTM D3418-1999), sont avantageusement utilisables car elles peuvent permettre d'améliorer encore l'effet technique de "barrière au son" procuré par la couche interne de sommet
5 précédemment décrite.

Les résines hydrocarbonées (on rappelle que l'appellation "résine" est réservée par définition à un composé solide à 23°C) sont des polymères bien connus de l'homme du métier, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques.
10 Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "*Rubber Tires and Mechanical Goods*"). Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques,
15 hydrogénées ou non. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

20 De préférence, leur masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est comprise entre 400 et 2000 g/mol, notamment entre 500 et 1500 g/mol ; leur indice de polymolécularité (Ip) est préférentiellement inférieur à 3, notamment inférieur à 2 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique ("SEC"): solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur
25 filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

30 A titre d'exemples de résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène ou dicyclopentadiène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène (e.g. alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène), les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5 ou de coupe C9,
35 par exemple de copolymère coupe C5/styrène ou de copolymère coupe C5/coupe C9.

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 5 et 60 pce, notamment entre 5 et 50 pce, plus préférentiellement encore compris dans un domaine de 10 à 40 pce.

Les couches internes de sommet peuvent 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 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 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.

10 E) Fabrication des compositions

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

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

- 25 - incorporer dans un mélangeur, 50 à 100 pce du copolymère à base de styrène et de butadiène et la charge renforçante, 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 ;
- 30 - 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.

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

est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

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 extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable directement comme couche interne de sommet, par exemple comme partie "*base*" d'une bande de roulement à structure "*cap-base*" ou encore comme nappe sommet de calandrage de renforts textiles ou métalliques.

10 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 adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

15 De préférence, la couche interne de sommet présente, à l'état vulcanisé (i.e., après cuisson), un module sécant en extension E10 qui est inférieur à 30 MPa, plus préférentiellement compris entre 2 et 25 MPa, en particulier compris entre 5 et 20 MPa. Le "module sécant en extension" (noté E10) est le module en traction mesuré en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation) à 10% d'allongement (selon ASTM D412 1998 ; éprouvette "C"), ce
20 module étant le module sécant "vrai" c'est-à-dire ramené à la section réelle de l'éprouvette (conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ASTM D1349-1999).

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

25

La composition de caoutchouc précédemment décrite est donc utilisée, dans le pneumatique de l'invention, comme couche interne de sommet disposée circonférentiellement à l'intérieur du sommet du pneumatique, entre d'une part la partie la plus radialement externe de sa bande de roulement, c'est-à-dire la portion destinée à entrer au contact de la route lors du roulage, et
30 d'autre part l'armature de carcasse.

Par couche "interne" de sommet, on entend toute partie en caoutchouc du sommet du pneumatique qui ne donne pas sur l'extérieur du bandage pneumatique, qui est sans contact avec l'air ou un gaz de gonflage, en d'autres termes qui est donc située à l'intérieur même de la
35 structure interne du sommet du pneumatique.

Il faut donc comprendre que cette couche interne de sommet peut être disposée par exemple :

40 - dans la bande de roulement elle-même, mais dans ce cas sous la portion (c'est-à-dire radialement intérieurement par rapport à cette portion) de bande de roulement qui est

destinée à entrer au contact de la route lors du roulage du pneumatique, tout au long de la durée de vie de ce dernier ;

- sous la bande de roulement (c'est-à-dire radialement intérieurement par rapport à cette bande de roulement), entre la bande de roulement et la ceinture ;

5 - entre la ceinture et l'armature de carcasse du pneumatique ;

- ou encore constituer tout ou partie des matrices de caoutchouc enrobant les renforts textiles et/ou métalliques présents dans la ceinture elle-même du pneumatique, par exemple comme gomme d'enrobage ou de calandrage des nappes sommet de frottement, nappes sommet de protection ou encore nappes sommet de travail constitutives de
10 ladite ceinture.

L'épaisseur de cette couche élastomère de protection est de préférence comprise entre 0,1 et 2 mm, notamment dans un domaine de 0,2 à 1,5 mm.

15 Les figures 1 à 3 annexées représentent en coupe radiale, de manière très schématique (notamment sans respect d'une échelle spécifique), trois exemples préférentiels de bandages pneumatiques pour véhicule automobile à armature de carcasse radiale, conformes à l'invention.

20 La figure 1 illustre un premier mode possible de réalisation de l'invention, selon lequel la couche interne de sommet (8) est intégrée à la bande de roulement (3) elle-même, mais disposée sous la portion (3a) de la bande de roulement qui est destinée à entrer au contact de la route lors du roulage, pour constituer ce que l'on a coutume d'appeler une sous-couche d'une bande de roulement. On peut rappeler aussi que, dans un tel cas, la bande de roulement
25 est aussi communément appelée par l'homme du métier bande de roulement à structure "*cap-base*", le terme "*cap*" désignant la portion sculptée de la bande de roulement destinée à entrer au contact de la route et le terme "*base*" désignant la portion non sculptée de la bande de roulement, de formulation différente, qui n'est quant à elle pas destinée à entrer au contact de la route.

30 Sur cette figure 1, le bandage pneumatique (1) schématisé comporte un sommet (2) comportant une bande de roulement (3) (pour simplifier, comportant une sculpture très simple) dont la partie radialement externe (3a) est destinée à entrer au contact de la route, deux bourrelets inextensibles (4) dans lesquels est ancrée une armature de carcasse (6). Le
35 sommet (2), réuni auxdits bourrelets (4) par deux flancs (5), est de manière connue en soi renforcé par une armature de sommet ou "ceinture" (7) au moins en partie métallique et radialement externe par rapport à l'armature de carcasse (6).

40 Plus précisément, une ceinture de pneumatique est généralement constituée d'au moins deux nappes de ceinture superposées, dites parfois nappes "de travail" ou nappes "croisées", dont

les éléments de renforcement ou "renforts" sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres à l'intérieur d'une nappe, mais croisés d'une nappe à l'autre, c'est-à-dire inclinés, symétriquement ou non, par rapport au plan circonférentiel médian, d'un angle qui est généralement compris entre 10° et 45° selon le type de pneumatique considéré. Chacune de ces deux nappes croisées est constituée d'une matrice de caoutchouc ou "gomme de calandrage" enrobant les renforts. Dans la ceinture, les nappes croisées peuvent être complétées par diverses autres nappes ou couches de caoutchouc auxiliaires, de largeurs variables selon les cas, comportant ou non des renforts ; on citera à titre d'exemple de simples coussins de gomme, des nappes dites "de protection" chargées de protéger le reste de la ceinture des agressions externes, des perforations, ou encore des nappes dites "de freinage" comportant des renforts orientés sensiblement selon la direction circonférentielle (nappes dites "à zéro degré"), qu'elles soient radialement externes ou internes par rapport aux nappes croisées.

Pour le renforcement des ceintures ci-dessus, en particulier de leurs nappes croisées, nappes de protection ou nappes de freinage, on utilise généralement des renforts sous forme de câbles d'acier ("*steel cords*") ou des câblés textiles ("*textile cords*") constitués de fils fins assemblés entre eux par câblage ou retordage.

L'armature de carcasse (6) est ici ancrée dans chaque bourrelet (4) par enroulement autour de deux tringles (4a, 4b), le retournement (6a, 6b) de cette armature (6) étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique (1) qui est ici représenté monté sur sa jante (9). L'armature de carcasse (6) est constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles textiles radiaux, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 7). Bien entendu, ce pneumatique (1) comporte en outre de manière connue une couche (10) de gomme ou élastomère intérieure (communément appelée "gomme intérieure" ou "*inner liner*") qui définit la face radialement interne du pneumatique et qui est destinée à protéger la nappe de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au pneumatique.

Cet exemple de pneumatique (1) conforme à l'invention de la figure 1 est caractérisé en ce que la partie base (8) de sa bande de roulement (3) est constituée par la couche interne de sommet qui a été décrite en détail précédemment.

La figure 2 illustre un autre mode possible de réalisation de l'invention, selon lequel la couche interne de sommet (8) est externe à la bande de roulement (i.e., distincte de cette dernière), disposée cette fois, toujours dans le sommet (2), en dessous de la bande de roulement (i.e.,

radialement intérieurement par rapport à cette dernière) et au-dessus de la ceinture (i.e., radialement extérieurement par rapport à cette dernière), en d'autres termes entre la bande de roulement (3) et la ceinture (7).

- 5 La figure 3 illustre un autre mode possible de réalisation de l'invention, selon lequel la couche interne de sommet précédemment décrite est disposée entre la ceinture (7) et l'armature de carcasse (6) du pneumatique.

10 Dans tous les cas schématisés par les figures commentées ci-dessus, la couche interne de sommet, grâce à ses propriétés de barrière au son améliorées, est susceptible de contribuer à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage de leurs pneumatiques ; en particulier elle permet de réduire notablement les bruits de crissement émis par les pneumatiques, comme démontré dans les essais qui suivent.

15 Pour les besoins de ces essais, une composition de caoutchouc (notée ci-après C-1) a été préparée dont la formulation est donnée dans le tableau annexé, le taux des différents produits étant exprimés en pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère, constitué ici de SBR et NR).

20 Pour la fabrication de cette composition, 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, successivement la charge renforçante (noir de carbone), l'élastomère diénique (SBR et NR), ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un travail thermo-
25 mécanique (phase non-productive) en une étape d'environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C. On a récupéré le mélange ainsi obtenu, on l'a refroidit puis on a incorporé du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finisser) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes.

30 La composition ainsi obtenue a été ensuite calandree sous la forme d'une sous-couche (8) ou base (épaisseur 2 mm) d'une bande de roulement du type *cap-base*, puis cette dernière incorporée à la structure de pneumatiques pour véhicule tourisme (dimensions 225/55 R16) tels qu'illustrés à la figure 1, dont la bande de roulement, pour sa partie (3a) radialement
35 externe, était constituée d'une composition de caoutchouc conventionnelle pour "Pneu Vert" à faible résistance au roulement, comportant un coupage SBR/BR à titre d'élastomère diénique et de la silice à titre de charge renforçante.

Ces pneumatiques (notés P-1) conformes à l'invention ont été comparés à des pneumatiques
40 témoins (notés P-2) de dimensions et construction identiques, pourvus de la même bande de

roulement de formulation conventionnelle que celle décrite ci-dessus, mais dont la zone sommet était dépourvue de la sous-couche (8) comme couche interne de sommet.

5 Pour caractériser les deux pneumatiques et les propriétés de barrière au son apportées par la couche interne de sommet ajoutée au pneumatique conforme à l'invention, on a conduit un test de roulage en conditions réelles (véhicule de marque "Toyota Celsior") au cours duquel le pilote établit une note subjective de sa perception du bruit de crissement à l'intérieur du véhicule lors d'une série de virages passés à basse vitesse (5 à 15 km/h) sur un sol de type lisse.

10

Pour une échelle de notation allant de 0 (aucun bruit perçu dans les conditions du test) à 5 (bruit maximal), une réduction moyenne de 2 points environ a été observée, ce qui est tout à fait significatif pour l'homme du métier.

15 Des mesures de résistance au roulement sur volant (méthode ISO 87-67/1992) ont par ailleurs révélé des valeurs identiques sur les deux types de pneumatiques (P-1 et P-2), ce qui démontre que l'incorporation de la couche interne de sommet ne pénalise pas l'hystérèse de ce dernier.

20 En conclusion, l'incorporation dans la structure d'un pneumatique de la couche interne de sommet selon l'invention, à base d'un copolymère à base de styrène et butadiène ayant une très haute température de transition vitreuse (supérieure à -10°C), permet de réduire de manière sensible les bruits de crissement des pneumatiques perçus à l'intérieur comme à l'extérieur des véhicules, sans pénalisation de la résistance au roulement de ces pneumatiques.

5

Tableau

Formulation :	pce
SBR (1)	80
NR (2)	20
noir de carbone (3)	50
huile aromatique	40
ZnO	2.5
acide stéarique	0.5
antioxydant (4)	2
soufre	5
accélérateur (5)	2

10

15

20

- (1) SBR solution comportant 50% de motifs styrène et 50% de motifs butadiène (Tg = +10°C) ; pour la partie butadiénique, 60% de motifs 1-2, 40% de motifs 1-4 ;
- (2) caoutchouc naturel (peptisé) ;
- (3) grade ASTM N326 (société Cabot) ;
- (4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- (5) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

25

30

REVENDICATIONS

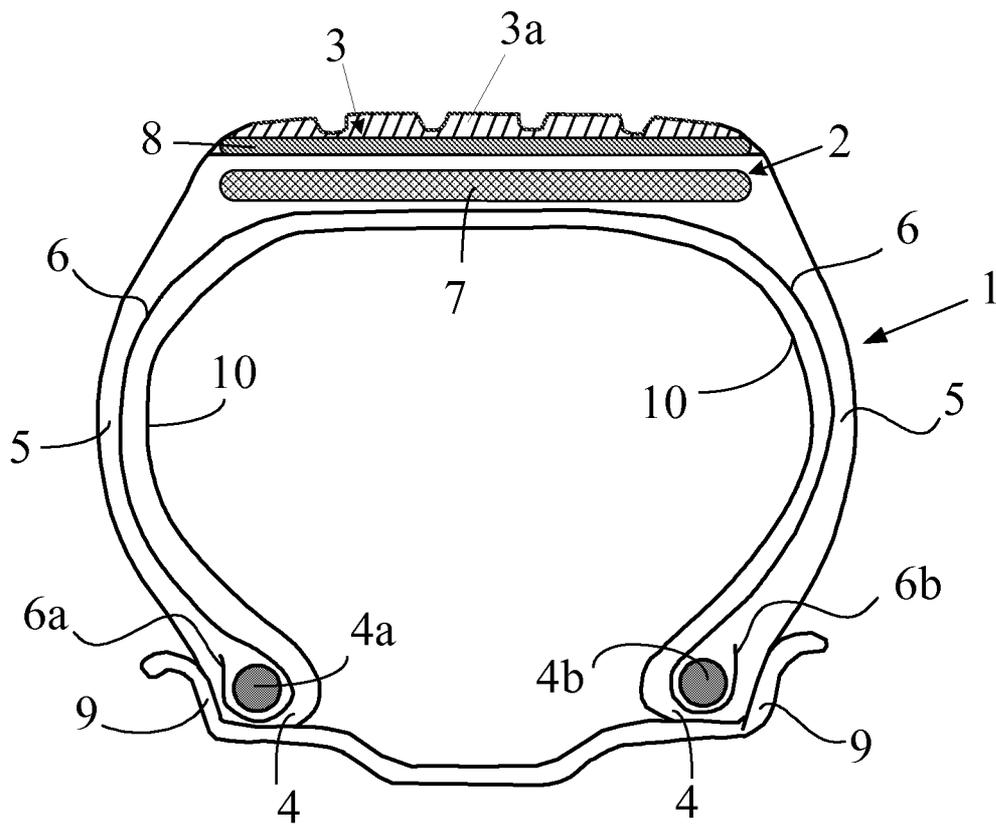
- 5 **1.** Pneumatique radial (1) pour véhicule automobile, comportant :
- un sommet (2) comportant une bande de roulement (3) pourvue d'au moins une partie (3a) radialement externe destinée à entrer au contact de la route ;
 - deux bourrelets inextensibles (4), deux flancs (5) reliant les bourrelets (4) à la bande
10 de roulement (3), une armature de carcasse (6) passant dans les deux flancs (5) et ancrée dans les bourrelets (4) ;
 - une armature de sommet ou ceinture (7) disposée circonférentiellement entre la partie (3a) radialement externe de la bande de roulement (3) et l'armature de carcasse (6) ;
 - une couche élastomère radialement interne (8) dite « couche interne de sommet », de
15 formulation différente de la formulation de la partie radialement externe (3a) de la bande de roulement, cette couche interne de sommet étant elle-même disposée circonférentiellement entre la partie (3a) radialement externe de la bande de roulement (3) et l'armature de carcasse (6),
20 caractérisé en ce que la couche interne de sommet (8) comporte une composition de caoutchouc comportant 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ayant une température de transition vitreuse supérieure à -10°C, une charge renforçante et un système de réticulation.
- 25 **2.** Pneumatique 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.
- 30 **3.** Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est un copolymère styrène-butadiène.
- 35 **4.** Pneumatique 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 0°C.
- 40 **5.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est utilisé en mélange avec au plus 50 pce d'au moins un second élastomère diénique, différent dudit copolymère à base de styrène et de butadiène.

6. Pneumatique selon la revendication 5, dans lequel le second élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 5 7. Pneumatique selon la revendication 6, dans lequel le second élastomère diénique est un élastomère isoprénique.
8. Pneumatique selon la revendication 7, dans lequel l'élastomère isoprénique est du caoutchouc naturel.
- 10 9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel le taux du copolymère à base de styrène et de butadiène dans la composition de caoutchouc de la couche interne de sommet est compris dans un domaine de 50 à 90 pce.
- 15 10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, dans lequel le taux de second élastomère diénique dans la composition de caoutchouc de la couche interne de sommet est compris dans un domaine de 10 à 50 pce.
- 20 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le taux de charge renforçante dans la composition de caoutchouc de la couche interne de sommet est supérieur à 20 pce.
- 25 12. Pneumatique selon la revendication 11, dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine de 30 à 90 pce.
- 30 13. Pneumatique selon la revendication 11 ou 12, dans lequel la charge renforçante comporte de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.
14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la composition de caoutchouc de la couche interne de sommet comporte en outre une résine plastifiante hydrocarbonée.
- 35 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la couche interne de sommet a une épaisseur comprise entre 0,1 et 2 mm, de préférence comprise dans un domaine de 0,2 à 1,5 mm.
16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la couche interne de sommet constitue la base d'une bande de roulement à structure « cap-base ».

17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la couche interne de sommet constitue une nappe de ceinture renforcée d'une pluralité de renforts textiles et/ou métalliques, ladite composition de caoutchouc de la couche interne de sommet constituant la composition caoutchouteuse enrobant la pluralité de ces renforts textiles et/ou métalliques.
- 5

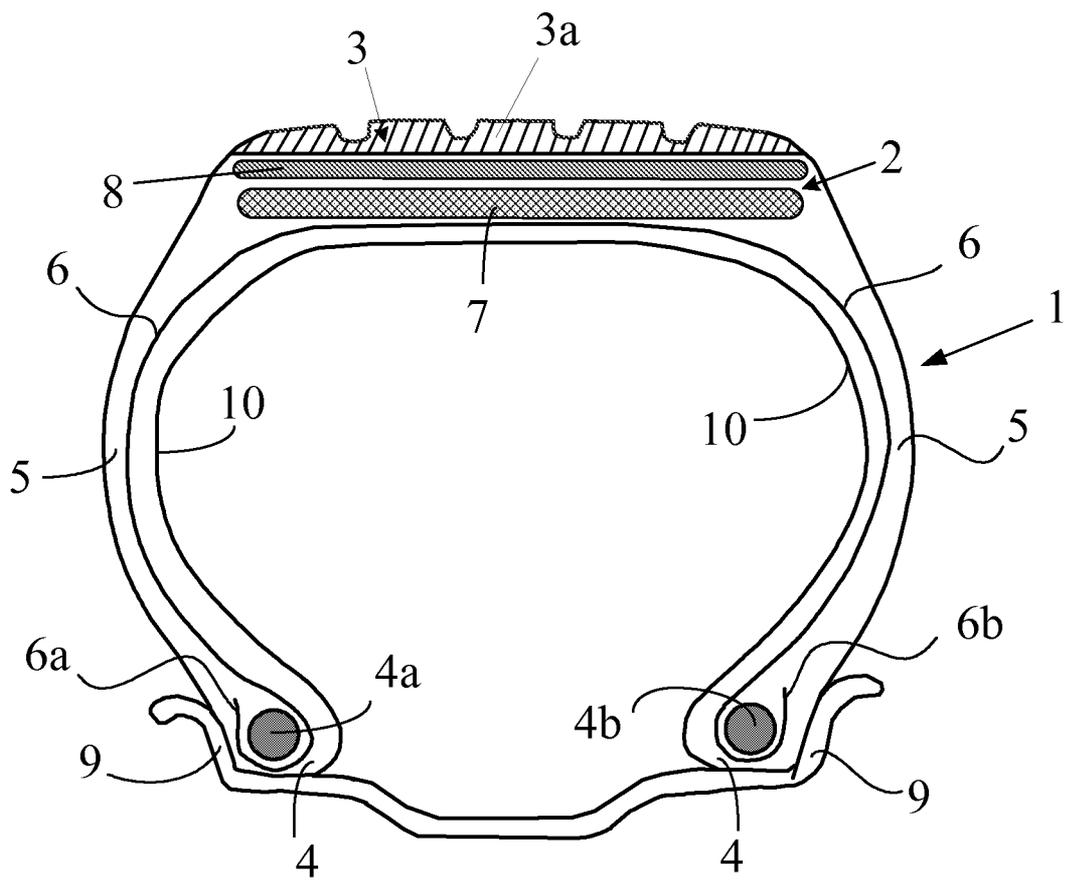
1/3

Fig. 1



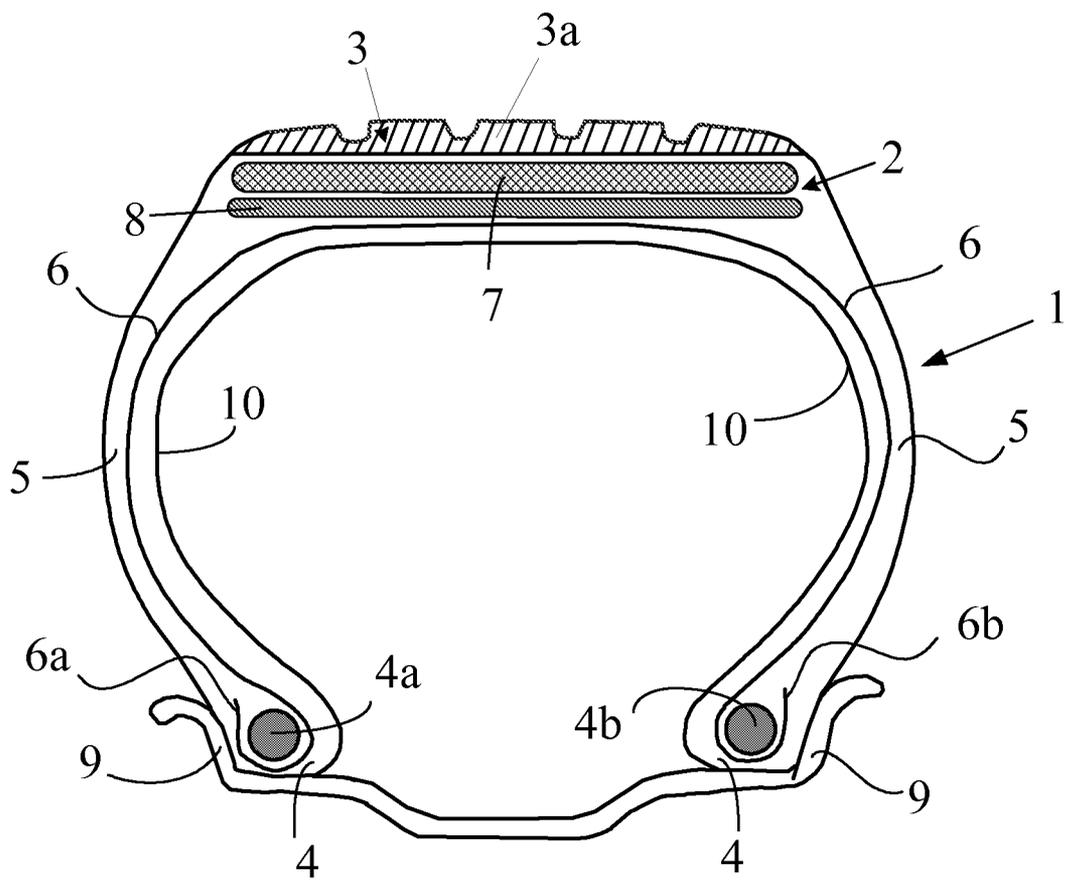
2/3

Fig. 2



3/3

Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L9/06 C08L21/00 B60C1/00 B60C9/18
 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 C08F

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 practical, search terms used)
 EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 360 049 A (IMAI ISAMU) 23 November 1982 (1982-11-23) column 3, lines 17-30 column 5, lines 1-18 column 6, lines 19-28 table 2	1-17
A	----- US 7 671 132 B1 (THIELEN GEORGES MARCEL VICTOR [LU] ET AL) 2 March 2010 (2010-03-02) column 2, lines 27-40 column 3, lines 13-25 column 9, lines 23-33 examples 3,4; table 1 examples 7,8; table 2 example 11; table 3 ----- -/--	1-17

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 document 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 25 July 2011	Date of mailing of the international search report 02/08/2011
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 Denis, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057922

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 144 603 A (MICHELIN & CIE) 5 March 1969 (1969-03-05) page 1, lines 10-18 page 11, lines 51-68 page 12; tables 1,2 page 13, lines 67-73 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/057922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4360049	A	23-11-1982	JP 1472707 C
			JP 56126214 A
			JP 63018804 B

US 7671132	B1	02-03-2010	BR PI0904874 A2
			EP 2204406 A1

GB 1144603	A	05-03-1969	BE 680053 A
			DE 1620985 A1
			FR 1461391 A
			NL 6605576 A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2011/057922

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L9/06 C08L21/00 B60C1/00 B60C9/18 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 C08F				
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, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	US 4 360 049 A (IMAI ISAMU) 23 novembre 1982 (1982-11-23) colonne 3, ligne 17-30 colonne 5, ligne 1-18 colonne 6, ligne 19-28 tableau 2	1-17		
A	----- US 7 671 132 B1 (THIELEN GEORGES MARCEL VICTOR [LU] ET AL) 2 mars 2010 (2010-03-02) colonne 2, ligne 27-40 colonne 3, ligne 13-25 colonne 9, ligne 23-33 exemples 3,4; tableau 1 exemples 7,8; tableau 2 exemple 11; tableau 3 -----	1-17		
-/--				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
25 juillet 2011	02/08/2011			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Denis, Cécile			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/057922

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>GB 1 144 603 A (MICHELIN & CIE) 5 mars 1969 (1969-03-05) page 1, ligne 10-18 page 11, ligne 51-68 page 12; tableaux 1,2 page 13, ligne 67-73 -----</p>	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/057922

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4360049	A	23-11-1982	JP	1472707 C	27-12-1988
			JP	56126214 A	03-10-1981
			JP	63018804 B	20-04-1988

US 7671132	B1	02-03-2010	BR	PI0904874 A2	14-06-2011
			EP	2204406 A1	07-07-2010

GB 1144603	A	05-03-1969	BE	680053 A	03-10-1966
			DE	1620985 A1	21-05-1970
			FR	1461391 A	25-02-1966
			NL	6605576 A	28-10-1966
