

(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
05 avril 2018 (05.04.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/060631 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/052640

(22) Date de dépôt international :
28 septembre 2017 (28.09.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1659337 29 septembre 2016 (29.09.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GÉNÉRALE DES ÉTABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeur : ARAUJO DA SILVA, José-Carlos ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - 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).

Publiée:

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

(54) Title: TYRE TREAD COMPRISING A THERMOPLASTIC ELASTOMER

(54) Titre : BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a tyre tread comprising a composition having the basis of at least one elastomer matrix comprising, between 50 and 100 phr of styrenic thermoplastic elastomer (TPS) comprising at least one rigid styrenic segment and at least one flexible diene segment comprising at least 20% by mass of conjugated diene units in relation to the mass of the flexible diene segment, the conjugated diene units being totally or partially hydrogenated, and between 0 and 50 phr of diene elastomer comprising more than 50% by mass of polyisoprene in relation to the mass of diene elastomer, said composition also having the basis of at least one reinforcing filler.

(57) Abrégé : L'invention concerne une bande de roulement de pneumatique comprenant une composition à base d'au moins, une matrice élastomère comprenant, entre 50 et 100 pce d'élastomère thermoplastique styrénique (TPS) comprenant au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple diénique, les unités diéniques conjuguées pouvant être totalement ou partiellement hydrogénées, et entre 0 et 50 pce d'élastomère diénique comprenant plus de 50% en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique, ladite composition étant également à base d'au moins une charge renforçante.



WO 2018/060631 A1

BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE

Le domaine de la présente invention est celui des bandes de roulement pour pneumatiques.

5

Au cours du roulage, une bande de roulement de pneumatique subit des sollicitations mécaniques et des agressions résultant du contact direct avec le sol, ce qui a pour effet de créer des amorces de fissure dans la bande de roulement. Ces sollicitations et ces agressions s'exercent sur la bande de roulement de façon cyclique à chaque tour de roue. Cette périodicité a pour conséquence que les amorces de fissure qui se créent dans la bande de roulement, ont tendance à se propager en surface ou à l'intérieur de la bande de roulement. La propagation de fissure dans la bande de roulement peut entraîner un endommagement de la bande de roulement et donc réduire la durée de vie de la bande de roulement ou du pneumatique.

10

15

Il est donc important de disposer de pneumatiques dont la bande de roulement présente une résistance à la propagation de fissure suffisamment forte pour minimiser l'effet d'une amorce de fissure sur la durée de vie de la bande de roulement. Pour résoudre ce problème, les manufacturiers de pneumatique utilisent par exemple du caoutchouc naturel dans les bandes de roulement en raison des propriétés de résistance à la propagation de fissure du caoutchouc naturel comme mentionné dans « Table 3.7 Comparison of elastomers properties » p. 162-163, Rubber Technology Handbook Hofmann, Hanser publishers (1989).

20

25

D'autres solutions ont été apportées pour améliorer la résistance à la propagation de fissure, notamment dans la demande WO 2015/091933 qui propose d'ajouter à la matrice élastomérique diénique un taux minoritaire d'élastomère thermoplastique styrénique.

30

Néanmoins il existe toujours un besoin d'améliorer encore la résistance à la propagation de fissure des bandes de roulement de pneumatique, sans pénaliser, voire en améliorant, la résistance au roulement. Ces améliorations ne devraient de préférence pas être réalisées au détriment d'autres propriétés des compositions, telle que les propriétés de cuisson.

35

De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que la sélection d'un élastomère diénique spécifique en présence d'une forte concentration d'élastomère thermoplastique styrénique dans une bande de roulement d'un pneumatique permet d'améliorer d'avantage la résistance à la propagation de fissure, la résistance au roulement et la rigidité, tout en améliorant les propriétés de cuissons des compositions.

Ainsi un premier objet de l'invention est un bande de roulement de pneumatique comprenant une composition à base d'au moins :

40

- une matrice élastomère comprenant,

- entre 50 et 100 pce d'élastomère thermoplastique styrénique comprenant au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple diénique, les unités diéniques conjuguées pouvant être totalement ou partiellement hydrogénées,
 - entre 0 et 50 pce d'élastomère diénique comprenant plus de 50% en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique,
 - une charge renforçante.
- 10 L'invention a également pour objet un pneumatique qui comprend la bande de roulement conforme à l'invention.

I- DÉFINITIONS

- 15 Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère, thermoplastiques et non thermoplastiques confondus. Au sens de la présente invention, les élastomères thermoplastiques styréniques (TPS) font partie des élastomères.
- 20 Dans la présente, 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
- 25 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). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".
- 30 Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend 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. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice
- 35 élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre n'est plus détectable car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).
- Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente
- 40 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, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

II- DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

II-1 Matrice élastomérique

Comme indiqué ci-dessus, la matrice élastomérique (ou matrice élastomère) comprend :

- entre 50 et 100 pce d'élastomère thermoplastique styrénique comprenant au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple diénique, les unités diéniques conjuguées pouvant être totalement ou partiellement hydrogénées,
- entre 0 et 50 pce d'élastomère diénique comprenant plus de 50% en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique.

II-1-a Elastomère thermoplastique styrénique

L'élastomère thermoplastique styrénique comprend au moins un segment rigide styrénique et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple, les unités diéniques conjuguées pouvant être totalement ou partiellement hydrogénées. Les segments rigide et souple peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés.

Un segment souple se réfère à un bloc polymère de type élastomère, un segment rigide se réfère à un bloc polymère de type thermoplastique.

Le souple diénique comprend au moins 20% en masse d'unités monomères diènes conjuguées (appelées aussi unités diéniques conjuguées). Le un segment souple diénique peut être l'homopolymère d'un diène conjugué ou le copolymère statistique ou bloc de plusieurs diènes conjugués ou encore le copolymère d'un ou plusieurs diènes conjugués et d'au moins un autre monomère non diénique tel qu'un monomère styrénique.

Le taux d'unités diéniques conjuguées qui forment le segment souple diénique est préférentiellement d'au moins 50%, plus préférentiellement d'au moins 60%, encore plus préférentiellement d'au moins 70% en masse de la masse du segment souple diénique.

5 Avantageusement, il est d'au moins 80% en masse de la masse du segment souple diénique. Ces taux qu'ils soient préférentiels ou non s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

10 Les unités diéniques conjuguées peuvent être des unités 1,3-butadiène ou/et des unités isoprène. Ainsi, le segment souple diénique peut être un polybutadiène, un polyisoprène ou un copolymère de 1,3-butadiène et d'isoprène. Le copolymère de 1,3-butadiène et d'isoprène peut être de nature bloc ou statistique.

15 Le segment rigide styrénique présente avantageusement une température de transition vitreuse supérieure à 80°C. De préférence, le rigide styrénique est un polystyrène.

20 Le segment rigide styrénique peut être l'homopolymère d'un monomère styrénique ou le copolymère bloc ou statistique de plusieurs monomères styréniques ou encore le copolymère d'un ou plusieurs monomères styréniques et d'un autre monomère non styrénique tel qu'un 1,3-diène.

25 Par monomère styrénique doit être entendu dans la présente description le styrène ou un styrène substitué. Parmi les styrènes substitués peuvent être cités par exemple les méthylstyrènes (par exemple l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène ou le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène ou le diphenyléthylène), le para-tertio-butylstyrène, les chlorostyrènes (par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène ou le 2,4,6-trichlorostyrène), les bromostyrènes (par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène ou les 30 2,4,6-tribromostyrène), les fluorostyrènes (par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène ou les 2,4,6-trifluorostyrène) ou encore le para-hydroxy-styrène.

35 L'élastomère thermoplastique styrénique peut comprendre un dibloc constitué d'un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique.

Le dibloc constitué d'un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique peut être choisi dans le groupe comprenant ou constitué par le copolymère bloc styrène/butadiène (SB), le styrène/isoprène (SI), le styrène/butadiène/isoprène (SBI) et les mélanges de

ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique est un copolymère statistique ou bloc.

5 L'élastomère thermoplastique styrénique comprend préférentiellement ou est préférentiellement constitué par un élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques. De préférence encore, l'élastomère thermoplastique styrénique comprend majoritairement un élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques.

10 Lorsque l'élastomère thermoplastique styrénique comprend un élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques, généralement au moins deux extrémités de chaînes de l'élastomère thermoplastique styrénique sont pourvues chacune d'un segment rigide styrénique et les segments rigides styréniques sont reliés par le ou les segments souples diéniques. Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique
15 comportant au moins deux segments rigides styrénique est un tribloc. Le tribloc est alors constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique.

Le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique peut être choisi dans le groupe comprenant ou constitué par le copolymère bloc styrène/ butadiène/ styrène (SBS), le styrène/ isoprène/ styrène (SIS), le styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS)
20 et les mélanges de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique peut être un copolymère statistique ou bloc. De préférence, le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique est choisi dans le groupe comprenant ou constitué par un copolymère bloc styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène
25 (SBIS) et les mélanges de ces copolymères, de préférence encore le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique est un copolymère bloc styrène/ isoprène/ styrène (SIS).

Dans le cas où l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc, la dénomination de « l'au moins un segment rigide » désigne le segment rigide présent dans l'élastomère thermoplastique styrénique. Dans les cas différents d'un dibloc, par exemple dans le cas d'un tribloc, la
30 dénomination de « l'au moins un segment rigide » désigne les segments rigides présents dans l'élastomère thermoplastique styrénique.

35 Dans le cas où l'élastomère thermoplastique styrénique est un dibloc ou un tribloc, la dénomination de « l'au moins un segment souple » désigne le segment souple présent dans l'élastomère thermoplastique styrénique. Dans les cas où l'élastomère thermoplastique styrénique n'est ni un dibloc, ni un tribloc, la dénomination de « l'au moins un segment souple » désigne les segments souples présents dans l'élastomère thermoplastique styrénique.

Selon l'invention, une fraction des unités diéniques du segment souple diénique peut être hydrogénée. Alternativement, la totalité des unités diéniques du segment souple diénique peut être hydrogénée. L'homme du métier comprendra qu'il peut utiliser de manière équivalente un élastomère thermoplastique styrénique dont les doubles liaisons d'une fraction des unités diéniques du segment souple diénique auront été réduites en liaison simple par un procédé autre qu'une hydrogénation. Parmi les procédés qui permettent de réduire les liaisons doubles des unités diéniques en liaison simple, on peut citer les réductions avec un hydrure d'aluminium ou avec la diimine par exemple.

- 5 Lorsque la totalité des unités diéniques du segment souple diénique de l'élastomère thermoplastique est hydrogéné, le dibloc constitué d'un seul segment rigide styrénique relié à un seul segment souple diénique peut être choisi dans le groupe comprenant ou constitué par le copolymère blocs styrène/ éthylène/ butylène (SEB), le styrène/ éthylène/ propylène (SEP), le styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP) et les mélanges de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique hydrogéné est un copolymère statistique ou bloc.

- 20 Lorsque la totalité des unités diéniques du segment souple diénique de l'élastomère thermoplastique est hydrogéné, le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique peut être choisi dans le groupe comprenant ou constitué par le copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), le styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), le styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) et les mélanges de ces copolymères. Dans cette désignation le bloc souple diénique hydrogéné est un copolymère statistique ou bloc.

- 25 Comme élastomère thermoplastique styrénique conviennent aussi les mélanges d'un copolymère tribloc et d'un copolymère dibloc décrits dans la présente. En effet le copolymère tribloc peut contenir une fraction minoritaire pondérale de copolymère dibloc constitué d'un segment rigide styrénique et d'un segment souple diénique, le bloc rigide et le bloc souple étant respectivement de même nature chimique, en particulier de même microstructure, que les blocs rigide et souple du tribloc. La présence de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc résulte généralement du procédé de synthèse du copolymère tribloc qui peut conduire à la formation de produit secondaire comme le copolymère dibloc. Le plus souvent le pourcentage de copolymère dibloc dans le copolymère tribloc n'excède pas 40% en masse de copolymère tribloc.

- 35 Avantageusement, le taux massique du segment rigide styrénique est compris entre 5 et 40% de la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique. En dessous du minimum indiqué, le caractère thermoplastique de l'élastomère thermoplastique styrénique risque de diminuer de manière sensible tandis qu'au-dessus du maximum préconisé, l'élasticité de la composition peut être affectée. Pour ces raisons, le taux massique du segment rigide styrénique dans l'élastomère thermoplastique styrénique est préférentiellement compris dans un domaine allant de 10 à 35%,

plus préférentiellement de 10 à 20% de la masse de l'élastomère thermoplastique styrénique. Ces taux qu'ils soient préférentiels ou non s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, tout particulièrement lorsque le polystyrène forme le segment rigide styrénique de l'élastomère thermoplastique styrénique.

5

La masse molaire moyenne en nombre (notée M_n) de l'élastomère thermoplastique styrénique est préférentiellement comprise entre 50 000 et 500 000 g/mol, plus préférentiellement comprise entre 60 000 et 450 000 g/mol, encore plus préférentiellement comprise entre 80 000 et 300 000 g/mol. Avantageusement elle est comprise entre 100 000 et 200 000 g/mol. Ces
10 plages préférentielles de valeurs de masse molaire moyenne en nombre s'appliquent quel que soit le mode de réalisation de l'invention.

La masse molaire est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration
15 d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μ m avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" et deux "HT6E"). Le volume injecté de la
20 solution de l'échantillon de polymère est de 100 μ l. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS MILLENIUM". Les masses molaires moyennes en nombre calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

25

L'élastomère thermoplastique styrénique est présent dans une proportion massique compris entre 50 et 100 pce, c'est-à-dire entre 50% et 100% en masse de la masse de la matrice élastomère de la composition de la bande de roulement. Avantageusement, le taux d'élastomère thermoplastique styrénique dans la composition de bande de roulement selon
30 l'invention est compris entre 55 et 100 pce, de préférence entre 60 et 95 pce, de préférence encore entre 65 et 90 pce.

Bien entendu, lorsque l'élastomère thermoplastique styrénique est un mélange d'élastomères thermoplastiques styréniques conformes à l'invention, les taux indiqués s'appliquent au mélange
35 et non à chacun des élastomères thermoplastiques styréniques.

Selon l'invention, l'élastomère thermoplastique styrénique peut présenter une température de transition vitreuse inférieure à -20°C. Cette température de transition vitreuse (T_g) est généralement attribuée à la température vitreuse du segment souple diénique de l'élastomère
40 thermoplastique styrénique. La température de transition vitreuse est mesurée au moyen d'un

calorimètre différentiel ("Differential Scanning Calorimeter") selon la norme ASTM D3418 (1999). Préférentiellement, l'élastomère thermoplastique styrénique présente une T_g préférentiellement inférieure à -30°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C, encore plus préférentiellement inférieure à -50°C.

5

II-1-b Elastomère diénique

La composition de la bande de roulement selon l'invention comprend entre 0 et 50 pce d'élastomère diénique comprenant majoritairement au moins un polyisoprène. Ainsi, la composition selon l'invention peut contenir, en tant qu'élastomère diénique, un seul polyisoprène ou un mélange d'un polyisoprène avec un ou plusieurs autres élastomères diéniques, l'élastomère diénique étant majoritairement constituée de polyisoprène.

Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que 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).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

30

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

(a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de

40

carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

10

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de
15 composés vinyloaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

20

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyloaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou
25 étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone 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
30 extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alcoxysilane (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, WO 2009/000750 et
35 WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

40

En résumé, l'élastomère diénique de la composition peut être choisi, par exemple, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de

butadiène, les copolymères 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-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Selon l'invention, l'élastomère diénique comprend majoritairement au moins un polyisoprène. En d'autres termes, l'élastomère diénique comprend plus de 50% en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique. De préférence, l'élastomère diénique comprend de 60 à 100%, de préférence, de 70 à 100%, voire plus, en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique.

Par "polyisoprène", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Le polyisoprène est de préférence choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. De préférence, le polyisoprène comporte un taux massique d'unités cis 1,4 d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 98% par rapport à la masse du polyisoprène.

De préférence encore, le polyisoprène est du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse ou un de leurs mélanges. De préférence encore, le polyisoprène est du caoutchouc naturel.

Le taux d'élastomère diénique est compris entre 0 et 50 pce. Avantagusement, le taux d'élastomère diénique dans la composition de bande de roulement selon l'invention est compris entre 0 et 45, de préférence entre 5 et 40, de préférence encore entre 10 et 35 pce.

Qu'elles contiennent un seul polyisoprène ou un mélange d'au moins polyisoprène et d'un ou plusieurs élastomères diéniques, les compositions de l'invention peuvent être utilisées en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques, étant entendu que la matrice élastomérique (incluant les élastomères diéniques et synthétiques, et les polymères précités) comprenne majoritairement du polyisoprène. Toutefois, de manière avantageuse, seuls l'élastomère thermoplastique styrénique et l'élastomère diénique constituent la matrice élastomère, ce qui signifie que la matrice élastomère ne contient pas

d'autres élastomères que le premier élastomère diénique et l'élastomère thermoplastique styrénique.

II-2 Charge renforçante

- 5 La composition du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

10 La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, une charge organique autre que le noir de carbone, une charge inorganique ou le mélange d'au moins deux de ces charges. De préférence, la charge renforçante comprend un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un de leurs mélanges. Plus préférentiellement encore la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone et minoritairement une charge inorganique. De manière particulièrement avantageuse, la charge renforçante comprend de 50 à 100% en masse
15 de noir de carbone, de préférence de 55 à 90% en masse, de préférence de 60 à 80% en masse.

Une telle charge renforçante consiste typiquement en des particules 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
20 nm.

Selon l'invention, le taux de charge renforçante, de préférence la charge renforçante comprenant majoritairement du noir de carbone, peut être compris dans un domaine allant de 10 à 160 pce, de préférence de 25 à 100 pce, de préférence de 35 à 85 pce, de préférence de 45
25 à 65 pce.

Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM),
30 comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà
35 incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

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 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 et WO 2008/003435.

- 5 Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non noire" 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 bandages
10 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. En d'autres termes, sans agent de couplage, la charge inorganique ne permet pas de renforcer, ou pas suffisamment, la composition et n'est par conséquent pas comprise dans la définition de « charge inorganique
15 renforçante ».

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée
20 présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g , notamment entre 60 et 300 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745
25 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

Dans le présent exposé, en ce qui concerne la silice, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite
30 dans *"The Journal of the American Chemical Society"* Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

35 Conviennent également comme charges inorganiques renforçantes les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde) hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6,610,261 et US 6,747,087.

40

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-dessus.

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.

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.

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 7,5 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut 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 (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialkanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-

polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

II-3 Additifs divers

5 La composition de de bande de roulement selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, un système de réticulation, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation. Selon
10 l'invention, le système de réticulation est de préférence à base de soufre, mais il peut être également à base de donneurs de soufre, de peroxyde, de bismaléimides ou de leurs mélanges.

II-4 Pneumatiques

La présente invention peut être appliquée à tout type de pneumatique. Le pneumatique selon
15 l'invention peut être destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, et autres.

20 Ainsi, la présente invention a également pour objet un pneumatique comprenant une bande de roulement selon l'invention.

Un pneumatique comprend notamment une bande de roulement dont la surface de roulement
25 est pourvue d'une sculpture formée par une pluralité de rainures délimitant des éléments en relief (blocs, nervures) de façon à générer des arêtes de matière ainsi que des creux. Ces rainures représentent un volume de creux qui, rapporté au volume total de la bande de roulement (incluant à la fois le volume d'éléments en relief et celui de toutes les rainures) s'exprime par un pourcentage désigné dans la présente par "taux de creux volumique". Un taux
30 de creux volumique égal à zéro indique une bande de roulement sans rainure ni creux.

La présente invention est particulièrement bien adaptée aux pneumatiques destinés aux véhicules de génie civil et aux poids lourds, plus particulièrement aux véhicules de génie civil dont les pneumatiques sont soumis à des contraintes bien spécifiques. Ainsi, avantageusement,
35 le pneumatique selon l'invention est un pneumatique pour les véhicules de génie civil ou poids lourds, de préférence de génie civil.

La bande de roulement selon l'invention peut avoir une ou plusieurs rainures dont la profondeur moyenne va de 15 à 120 mm, de préférence 65 à 120 mm.

40

Les pneumatiques selon l'invention peuvent avoir un diamètre allant de 20 à 63 pouces, de préférence de 35 à 63 pouces.

Par ailleurs, le taux moyen de creux volumique sur l'ensemble de la bande de roulement selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 5 à 40 %, de préférence de 5 à 25 %.

II-5 Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions utilisées dans les pneumatiques de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 80°C et 140°C, de préférence entre 100°C et 125°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 100°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé l'agent de réticulation chimique, en particulier le système de réticulation.

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 et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 min. 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.

La première étape de malaxage est généralement réalisée en incorporant la charge renforçante à la matrice élastomérique en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge renforçante, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à la matrice élastomérique sous la forme d'un masterbatch comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le masterbatch qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges renforçantes présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de masterbatch, ainsi que les additifs autres que le système de réticulation.

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 par exemple comme bande de roulement.

L'invention concerne les pneumatiques et les bandes de roulement de pneumatique précédemment décrits tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

- 5 Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

III- EXEMPLES

10

III-1 Mesures et tests utilisés

Rhéométrie :

- 15 Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, ΔCouple , en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : T_0 est le délai d'induction (exprimé en min), c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ; T_α (par exemple T_{99}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 99%) de l'écart entre les couples minimum et maximum. On mesure également la constante de vitesse de conversion notée K (exprimée en min^{-1}), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation. Les résultats sont présentés en base 100.

- 25 **Résistance à la propagation de fissure :**

La vitesse de fissuration a été mesurée sur des éprouvettes de compositions de caoutchouc, à l'aide d'une machine de fatigue cyclique (« *Elastomer Test System* ») du type 381, de la société MTS, comme expliqué ci-après.

- 30 La résistance à la fissuration est mesurée à l'aide de tractions répétées sur une éprouvette initialement accommodée (après un premier cycle de traction), puis entaillée. L'éprouvette de traction est constituée par une plaque de caoutchouc de forme parallélépipédique, par exemple d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, de longueur entre 130 et 170 mm et de largeur entre 10 et 15 mm, les deux bords latéraux étant chacun recouverts dans le sens de la longueur d'un
- 35 bourrelet de caoutchouc cylindrique (diamètre 5 mm) permettant l'ancrage dans les mors de la machine de traction. Les éprouvettes ainsi préparées sont testées à l'état neuf. Le test a été conduit à l'air, à une température de 20°C, 60°C ou 80°C. Après accommodation, 3 entailles très fines de longueur comprise entre 15 et 20 mm sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir, à mi-largeur et alignées dans le sens de la longueur de l'éprouvette, une à chaque extrémité et une au
- 40 centre de cette dernière, avant le démarrage du test. A chaque cycle de traction, le taux de

déformation de l'éprouvette est ajusté automatiquement de manière à maintenir constant le taux de restitution d'énergie (quantité d'énergie libérée lors de la progression de la fissure), à une valeur inférieure ou égale à environ 500 J/m². La vitesse de propagation de fissure est mesurée en nanomètre par cycle.

- 5 La résistance à la propagation de fissure est exprimée en unités relatives (u.r.) en divisant la vitesse de propagation du témoin par celle du mélange, les vitesses étant mesurées au même taux de restitution d'énergie.

Propriétés dynamiques (après cuisson) :

- 10 Les propriétés dynamiques $G^*(50\%)$ et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à 60°C selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de
- 15 déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1 % (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$), ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique G^* à 50% de déformation à 60°C. On rappelle que la valeur de G^* 50% retour à 60°C est représentative de la rigidité du matériau :
- 20 plus G^* 50% retour à 60°C est élevé, plus le matériau est rigide. Par ailleurs, plus la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée. Les résultats sont présentés en base 100.

III-2 Préparation des compositions

- 25 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, l'élastomère thermoplastique styrénique, la charge renforçante ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une
- 30 étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

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

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-3 Essais de compositions de caoutchouc

La formulation des compositions C et T est décrite dans le tableau I. Ces compositions ont été préparées conformément au procédé décrit au point III-2 ci-dessus.

- 5 La composition C est conforme à l'invention en ce que la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel et plus 50 pce d'un élastomère thermoplastique styrénique.

- La composition témoin T n'est pas conforme à la présente invention car elle contient exactement 50 pce d'élastomère thermoplastique styrénique, qui est en-dehors de la page de valeur
10 revendiquée pour le taux d'élastomère thermoplastique styrénique.

La résistance à la propagation de fissure, la rigidité et la résistance au roulement de ces compositions ont été mesurées conformément aux protocoles décrits au point III-1 ci-dessus.

- 15 Les résultats sont donnés en base 100 par rapport à la composition témoin T. Pour le délai d'induction T_0 et la constante de vitesse de conversion K, une valeur supérieure à celle du témoin indique respectivement, une meilleure sécurité à la vulcanisation précoce de la formulation et une meilleure vitesse de cuisson. Pour la résistance à la propagation de fissure et le G^* 50% de déformation à 60°C, une valeur supérieure à celle du témoin indique un résultat
20 amélioré c'est-à-dire respectivement une résistance supérieure à la propagation de fissure et une rigidité supérieure. Pour la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 60°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau II.

25

Tableau I

	T	C
NR (1)	50	30
SIS (2)	50	70
Silice (3)	15	15
Noir de carbone (4)	40	40
Antioxydant	1	1
Paraffine	1	1
PEG (5)	2.5	2.5
Acide stéarique	1	1
ZnO	2.7	2.7
CBS (6)	1	1
Soufre	1.7	1.7

(1) caoutchouc naturel

(2) SIS « D1161 » commercialisé par Kraton

(3) « Ultrasil VN3 » commercialisé par Evonik

(4) N115

- (5) polyéthylène glycol de Mn 6000-20000 g/mol de Sasol Marl
(6) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide, « Santocure CBS », commercialisé par Flexsys

5

Tableau II

	T	C
Résistance à la propagation de fissure à 60°C	100	217
T ₀ à 150°C	100	115
K à 150°C	100	100
G* 50% retour à 60°C	100	110
tan(δ)max	100	96

10

Les résultats montrent une très forte amélioration de la résistance à la propagation de fissure de la composition de bande de roulement selon l'invention par rapport à la composition témoin. Cette amélioration s'accompagne également d'un gain en sécurité à la vulcanisation précoce sans dégrader la vitesse de cuisson ainsi que d'un gain en rigidité et une amélioration de la résistance au roulement. Ainsi, la présente invention permet d'améliorer significativement la durée de vie de pneumatiques, puisque ces ceux-ci deviennent beaucoup moins sensibles à la propagation de fissure au niveau de leur bande de roulement, tout en améliorant leurs propriétés de cuisson, la résistance au roulement et la rigidité.

15

REVENDEICATIONS

1. Bande de roulement de pneumatique comprenant une composition à base d'au moins :
 - une matrice élastomère comprenant,
 - 5 ○ entre 50 et 100 pce d'élastomère thermoplastique styrénique comprenant au moins un segment rigide styrénique (TPS) et au moins un segment souple diénique comprenant au moins 20% en masse d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple diénique, les unités diéniques conjuguées pouvant être totalement ou partiellement hydrogénées,
 - 10 ○ entre 0 et 50 pce d'élastomère diénique comprenant plus de 50% en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique,
 - une charge renforçante.
2. Bande de roulement selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère diénique comprend
15 de 60 à 100%, de préférence de 70 à 100%, en masse de polyisoprène par rapport à la masse d'élastomère diénique.
3. Bande de roulement selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polyisoprène comporte
20 un taux massique d'unités 1,4-cis d'au moins 90% de la masse du polyisoprène.
4. Bande de roulement selon la revendication 3, dans laquelle le polyisoprène est du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse ou un de leurs mélanges.
5. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le
25 segment souple diénique du TPS comprend au moins 50% en masse, de préférence au moins 60% en masse, d'unités diéniques conjuguées par rapport à la masse du segment souple diénique du TPS.
6. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les
30 unités diéniques conjuguées du segment souple diénique du TPS contiennent des unités 1,3-butadiène et/ou des unités isoprène.
7. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le
35 segment rigide styrénique du TPS présente une température de transition vitreuse supérieure à 80°C.
8. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le segment rigide styrénique du TPS est un polystyrène.

9. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique comprend un élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques.
- 5 10. Bande de roulement selon la revendication 9, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique comprend majoritairement un élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques.
- 10 11. Bande de roulement selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique comportant au moins deux segments rigides styréniques est un tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique.
- 15 12. Bande de roulement selon la revendication 11, dans laquelle le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique est choisi dans le groupe constitué par le copolymère bloc styrène/ butadiène/ styrène (SBS), le styrène/ isoprène/ styrène (SIS), le styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) et les mélanges de ces copolymères.
- 20 13. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique comprend en outre un dibloc comportant un segment rigide styrénique relié à un segment souple diénique.
- 25 14. Bande de roulement selon la revendication 13, dans laquelle le dibloc comportant un segment rigide styrénique relié à un segment souple diénique est choisi dans le groupe constitué par le copolymère bloc styrène/ butadiène (SB), le styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI) et les mélanges de ces copolymères.
- 30 15. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle une fraction des unités diéniques conjuguées du segment souple diénique du TPS est hydrogénée.
- 35 16. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la totalité des unités diéniques conjuguées du segment souple diénique du TPS est hydrogénée.
- 40 17. Bande de roulement selon les revendications 11 et 16, dans laquelle le tribloc constitué de deux segments rigides styréniques et d'un segment souple diénique est choisi dans le groupe constitué par le copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène/ styrène (SEBS), le styrène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEPS), le styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène/ styrène (SEEPS) et les mélanges de ces copolymères.

18. Bande de roulement selon les revendications 13 et 16, dans laquelle le dibloc comportant un segment rigide styrénique et un segment souple diénique est choisi dans le groupe constitué par le copolymère bloc styrène/ éthylène/ butylène (SEB), le styrène/ éthylène/ propylène (SEP), le styrène/ éthylène/ éthylène/ propylène (SEEP) et les mélanges de ces copolymères.
- 5
19. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle l'élastomère thermoplastique styrénique présente une température de transition vitreuse inférieure à -20°C, préférentiellement inférieure à -30°C.
- 10
20. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle le taux d'élastomère thermoplastique styrénique est compris entre 55 et 100 pce, préférentiellement entre 60 et 95 pce, plus préférentiellement entre 65 et 90 pce.
- 15
21. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un de leurs mélanges.
- 20
22. Bande de roulement selon la revendication 21, dans laquelle la charge inorganique renforçante est une silice.
23. Bande de roulement selon la revendication 21 ou 22, dans laquelle la charge renforçante comprend de 50 à 100% en masse de noir de carbone, de préférence de 55 à 90% en masse, de préférence de 60 à 80% en masse.
- 25
24. Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 10 à 160 pce, de préférence de 25 à 100 pce.
- 30
25. Pneumatique comprenant une bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.
26. Pneumatique selon la revendication 25, dans lequel le pneumatique est un pneumatique hors la route, de préférence un pneumatique de véhicule de génie civil.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2017/052640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L53/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2016/202970 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 December 2016 (2016-12-22) claims 1-13; tables I-II -----	1-26
X	WO 2015/091933 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-13 -----	1-26
X	WO 2015/091926 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 June 2015 (2015-06-25) claims 1-12; tables I-II -----	1-26
A	FR 2 947 275 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 December 2010 (2010-12-31) the whole document -----	1-26



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

14 November 2017

Date of mailing of the international search report

23/11/2017

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

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/052640

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016202970 A1	22-12-2016	FR 3037593 A1 WO 2016202970 A1	23-12-2016 22-12-2016
WO 2015091933 A1	25-06-2015	FR 3015500 A1 US 2016312014 A1 WO 2015091933 A1	26-06-2015 27-10-2016 25-06-2015
WO 2015091926 A1	25-06-2015	EP 3083807 A1 FR 3015494 A1 US 2016319111 A1 WO 2015091926 A1	26-10-2016 26-06-2015 03-11-2016 25-06-2015
FR 2947275 A1	31-12-2010	CN 102803370 A EP 2449023 A1 FR 2947275 A1 JP 2012531486 A US 2012214933 A1 WO 2011000797 A1	28-11-2012 09-05-2012 31-12-2010 10-12-2012 23-08-2012 06-01-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052640

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L53/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2016/202970 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 décembre 2016 (2016-12-22) revendications 1-13; tableaux I-II -----	1-26
X	WO 2015/091933 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-13 -----	1-26
X	WO 2015/091926 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juin 2015 (2015-06-25) revendications 1-12; tableaux I-II -----	1-26
A	FR 2 947 275 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 décembre 2010 (2010-12-31) le document en entier -----	1-26
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 14 novembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/11/2017
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 Höfler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/052640

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016202970 A1	22-12-2016	FR 3037593 A1	23-12-2016
		WO 2016202970 A1	22-12-2016
WO 2015091933 A1	25-06-2015	FR 3015500 A1	26-06-2015
		US 2016312014 A1	27-10-2016
		WO 2015091933 A1	25-06-2015
WO 2015091926 A1	25-06-2015	EP 3083807 A1	26-10-2016
		FR 3015494 A1	26-06-2015
		US 2016319111 A1	03-11-2016
		WO 2015091926 A1	25-06-2015
FR 2947275 A1	31-12-2010	CN 102803370 A	28-11-2012
		EP 2449023 A1	09-05-2012
		FR 2947275 A1	31-12-2010
		JP 2012531486 A	10-12-2012
		US 2012214933 A1	23-08-2012
		WO 2011000797 A1	06-01-2011