

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 059 331

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

②① N° d'enregistrement national :

16 61574

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 7/00** (2017.01), C 08 L 9/00, C 08 K 3/36, 5/
548, B 60 C 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.11.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.06.18 Bulletin 18/22.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN** Société en commandite par
actions — FR et **MICHELIN RECHERCHE ET TECH-
NIQUE S.A.** Société anonyme — CH.

⑦② Inventeur(s) : VALLAT PERRINE et THOMASSON
DAMIEN.

⑦③ Titulaire(s) : **COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN** Société en commandite par
actions, **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE
S.A.** Société anonyme.

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

⑤④ **BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE.**

⑤⑦ L'invention concerne une bande de roulement pour
pneumatique ayant une composition de caoutchouc à base
d'au moins un polyisoprène, naturel ou de synthèse, avec
un taux allant de 50 pce à 90 pce, une charge renforçante
comprenant majoritairement en poids une charge inorga-
nique, un agent de couplage, un plastifiant avec un taux in-
férieur ou égal à 10 pce et un système de réticulation au
soufre, caractérisé en ce que l'agent de couplage est consti-
tué par un silane polysulfure et que le taux de silane de la
composition va de 12% à 20% en poids par rapport à la
quantité de charge inorganique

FR 3 059 331 - A1



La présente invention est relative aux compositions de caoutchoucs diéniques renforcées majoritairement par une charge inorganique telle que la silice, utilisables pour la fabrication bande de roulement de pneumatiques, et plus particulièrement pour des pneumatiques destinés à équiper des véhicules portant de lourdes charges et roulant à vitesse soutenue, tels que, par exemple les camions, tracteurs, remorques ou bus routiers, avion etc.

Certains pneumatiques actuels, dits "routiers", sont destinés à rouler à grande vitesse et sur des trajets de plus en plus longs, du fait de l'amélioration du réseau routier et de la croissance du réseau autoroutier dans le monde. Or depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite sans pénalisation de leur résistance à l'usure.

Ceci a été rendu notamment possible grâce à l'emploi, dans les bandes de roulement de ces pneumatiques, de nouvelles compositions de caoutchouc renforcées au moins partiellement de charges inorganiques. Il s'agit en particulier de silices spécifiques du type hautement dispersibles, capables de rivaliser du point de vue renforçant avec un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant.

Cependant il existe toujours un besoin d'améliorer encore les propriétés de ces compositions pour bande de roulement.

Or la demanderesse a trouvé de façon surprenante qu'il était possible d'améliorer dans des compositions majoritairement à base de caoutchouc naturel et de charge inorganique, à la fois les propriétés de rigidité et d'hystérèse, et les propriétés de mise en œuvre à cru de ces compositions, en utilisant des taux élevés de silanes polysulfures.

En effet 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. Afin de ne pas risquer d'influencer d'autres interactions des constituants de la composition, l'homme du métier sait qu'il est souhaitable d'utiliser la quantité juste nécessaire d'agent de couplage, soit de façon connue environ 8 à 10% massique de la quantité de charge inorganique.

Or contrairement à ces principes, la demanderesse s'est aperçue qu'en augmentant significativement le taux de tels silanes polysulfurés dans des compositions ayant de faibles taux de plastifiants, majoritairement à base de caoutchouc naturel dans la matrice

élastomérique et majoritairement de charge inorganique à titre de charge renforçante, on pouvait atteindre un compromis de propriétés inattendu, présentant à la fois une amélioration de propriétés à cru (mise en œuvre) et à cuit (hystérèse et rigidité).

- 5 En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une bande de roulement pour pneumatique ayant une composition de caoutchouc à base d'au moins un polyisoprène, naturel ou de synthèse, avec un taux allant de 50 pce à 100 pce, une charge renforçante comprenant majoritairement en poids une charge inorganique, un agent de couplage, un plastifiant avec un taux inférieur ou égal à 10 pce et un système de réticulation au soufre,
10 caractérisé en ce que l'agent de couplage est constitué par un silane polysulfure et que le taux de silane de la composition va de 12% à 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.

Préférentiellement la composition comprend également un polybutadiène, BR, ou un copolymère butadiène-styrène, SBR, le taux de polyisoprène allant de 50 pce à 90 pce.

- 15 Selon une variante préférentielle de l'invention, la charge inorganique comprend de la silice et plus préférentiellement encore la charge inorganique est constituée par de la silice.

- Avantageusement, le taux de silane va de 12 % à 16% en poids par rapport à la quantité de
20 charge inorganique, de préférence de 13% à 16 %.

- Selon une variante de réalisation de l'invention, la charge inorganique représente au moins 60% massique de la charge renforçante, de préférence au moins 75% massique et plus préférentiellement encore au moins 90% massique.

- 25 Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend un BR ou un SBR avec un taux allant de 10 à 50 pce, de préférence le taux de polyisoprène va de 60 à 90 pce et que le taux de BR ou de SBR va de 10 à 40 pce.

- 30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le taux de polyisoprène va de 50 à 80 pce et la composition comprend du BR avec un taux de 10 à 40 pce et du SBR avec un taux de 10 à 40 pce.

- Avantageusement, le taux de plastifiant est inférieur ou égal à 5 pce, de préférence inférieur
35 ou égal à 2 pce.

L'invention concerne également un pneumatique comportant une bande de roulement telle que décrite précédemment.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

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

Plasticité Mooney

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

Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques ΔG^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), 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, dans les conditions normales de température (60°C) selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (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, noté $\tan(\delta)_{\max}$, ainsi que l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1% et à 100% de déformation (effet Payne).

II. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention concerne une bande de roulement pour pneumatique ayant une composition de caoutchouc à base d'au moins d'au moins un polyisoprène, naturel ou de synthèse, avec un taux allant de 50 pce à 90 pce, une charge renforçante comprenant majoritairement en poids une charge inorganique, un agent de couplage, un plastifiant avec un taux inférieur ou égal à 10 pce et un système de réticulation au soufre, caractérisé en ce que l'agent de couplage est constitué par un silane polysulfure et que le taux de silane de la composition va de 12% à 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.

Préférentiellement la composition comprend également un polybutadiène, BR, ou un copolymère butadiène-styrène, SBR, le taux de polyisoprène allant de 50 pce à 90 pce.

On notera que dans la notion de pce :« parties en poids pour cent parties d'élastomère », est pris en considération l'ensemble de tous les élastomères présents dans la composition finale.

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

Elastomère diénique

De façon usuelle, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.

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

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%.

Selon l'invention, l'élastomère diénique majoritaire est de préférence un élastomère isoprénique, c'est-à-dire 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 ou un mélange 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). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; 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%.

5

Lorsque la composition est réalisée avec un procédé de mélangeage en phase liquide pour obtenir des mélanges maîtres à base de caoutchouc naturel et de charge renforçante, on utilise un latex de caoutchouc naturel ; le latex d'élastomère étant une forme particulière de l'élastomère qui se présente sous forme de particules d'élastomère dispersées dans l'eau.

10

Plus particulièrement, le caoutchouc naturel (NR) existe sous différentes formes comme le détaille le chapitre 3 « Latex concentrés : properties and composition », de K.F. Gaseley, A.D.T. Gordon et T.D. Pendle dans « Naturel Rubber Science and Technology », A.D. Roberts, Oxford University Press – 1988.

15

En particulier plusieurs formes de latex de caoutchouc naturel sont commercialisés : les latex de caoutchouc naturel dits « de champ » (« field latex »), les latex de caoutchouc naturel dits « concentrés » (« concentrated natural rubber latex »), les latex époxydés (« ENR »), les latex déprotéinisés ou encore les latex prévulcanisés. Le latex de caoutchouc naturel de champ est un latex dans lequel de l'ammoniac a été ajouté pour éviter une coagulation précoce et le latex de caoutchouc naturel concentré correspond à un latex de champ qui a subi un traitement correspondant à un lavage suivi d'une nouvelle concentration. Les différentes catégories de latex de caoutchouc naturel concentrés sont répertoriées notamment selon la norme ASTM D 1076-06. Parmi ces latex de caoutchouc naturel concentrés, on distingue notamment des latex de caoutchouc naturel concentrés de qualité dite: « HA » (high ammonia) et de qualité dite « LA » ; on utilisera avantageusement pour l'invention des latex de caoutchouc naturel concentrés de qualité HA.

20

25

Le latex de NR peut être préalablement modifié physiquement ou chimiquement (centrifugation, traitement enzymatique, modifiant chimique...)

Le latex peut être utilisé directement ou être préalablement dilué dans de l'eau pour faciliter sa mise en œuvre.

30

Bien entendu on peut envisager que les compositions conformes à l'invention contiennent un coupage avec un autre élastomère diénique ou non diénique.

Conviennent notamment à ce titre, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés, 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) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

35

40

Les élastomères précités 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 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 extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718, et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). On peut aussi citer comme élastomères fonctionnels ceux préparés par l'utilisation d'un amorceur fonctionnel, notamment ceux portant une fonction amine ou étain (voir par exemple WO 2010072761).

Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

On notera que le SBR peut être préparé en émulsion ("ESBR") ou en solution ("SSBR »).

Qu'il s'agisse de ESBR ou de SSBR, on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 10% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 55%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 65°C, de préférence supérieure ou égale à -50°C.

A titre de BR, conviennent les BR présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

Avantageusement la composition comprend 100% de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.

Selon une variante de réalisation préférée de l'invention, la composition de la bande de roulement comprend un coupage de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse, avec un taux de 50 à 100 pce, et de BR avec un taux allant de 10 à 50 pce.

Préférentiellement la composition présente un taux de polyisoprène va de 60 à 90 pce et un taux de BR allant de 10 à 40 pce.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, la composition comprend un coupage de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse, avec un taux de 50 à 100 pce, et de SBR avec un taux allant de 10 à 50 pce.

5 Plus préférentiellement la composition présente un taux de polyisoprène va de 60 à 90 pce et un taux de SBR allant de 10 à 40 pce.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, la composition comprend un coupage de polyisoprène et de BR ou SBR, ainsi qu'un troisième élastomère diénique différent des deux premiers élastomères choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères styrène-butadiènes, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène.

De préférence, la composition présente ainsi un taux de polyisoprène allant de 50 à 80 pce, et comprend un BR avec un taux de BR de 10 à 40 pce et un SBR avec un taux de 10 à 40 pce.

15 La composition selon l'invention peut contenir un autre élastomère diénique. Les élastomères diéniques de la composition pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

20 Charge renforçante - agent de couplage

On entend de manière connue par charge renforçante, une charge connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

On trouve parmi ces charges renforçantes des charges organiques, telles que le noir de carbone et des charges inorganiques.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici, de manière connue, toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou encore charge "non-noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique pour bande de roulement. Une telle charge se caractérise généralement par la présence de groupes fonctionnels, notamment hydroxyle (-OH), à sa surface, nécessitant en cela l'emploi d'un agent ou système de couplage destiné à assurer une liaison chimique stable entre l'élastomère et ladite charge.

On peut citer comme charge inorganique renforçante des charge du type siliceuse, telle que la silice, ou alumineuse, silice-alumine, oxyde de titane.

De préférence le taux total de charge renforçante totale est compris entre 20 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.

Selon un mode de réalisation privilégié le taux total de charge renforçante va de 30 à 90 pce, de préférence de 40 à 80 pce, et encore plus préférentiellement de 45 à 70 pce.

La charge renforçante pour la composition conforme à l'invention, comprend majoritairement une charge inorganique, de préférence de la silice. De préférence la charge inorganique représente au moins 60% massique de la charge renforçante, plus préférentiellement la charge inorganique représente au moins 75% massique de la charge renforçante et encore plus préférentiellement la charge inorganique représente au moins 90 % de la charge renforçante.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la composition optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé à un taux inférieur à 30 pce, de préférence inférieur à 15 pce, plus préférentiellement inférieur à ou égale à 8 pce et encore plus préférentiellement inférieur à ou égale à 5 pce.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N400, N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Préférentiellement la charge inorganique comprend de la silice et encore plus préférentiellement elle est constituée par de la silice.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil 1165MP », « Zeosil 1135MP », « Zeosil 1115MP » et « Zeosil Premium 200 MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

Précisons que la surface spécifique CTAB est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également 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.

5

On peut également utiliser à titre de charge renforçante toute charge recouverte au moins partiellement de silice ; celle-ci pouvant être constituée en particulier par un noir de carbone, des hydroxydes métalliques notamment de magnésium ou d'aluminium, ou des particules de polymères réticulées.

10 Conviennent particulièrement les noirs de carbone recouverts partiellement ou intégralement de silice par un post traitement, ou les noirs de carbone modifiés in situ par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges commercialisées par la société Cabot Corporation sous la dénomination EcoblackTM « CRX 2000 » ou « CRX4000 », ou les charges décrites dans les publications US2003040553, WO9813428.

15

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites

20

Pour coupler la charge inorganique renforçante, notamment la silice, à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique,

25

entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO 03/002648 (ou

30

US 2005/016651) et WO 03/002649 (ou US 2005/016650).

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

35

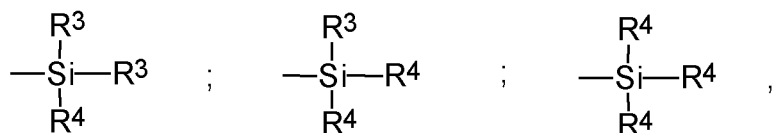
(II) $\text{Z} - \text{A} - \text{S}_x - \text{A} - \text{Z}$, dans laquelle:

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

- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 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:



5

dans lesquelles:

- les radicaux R³, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R⁴, 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 les alcoxy en C₁-C₈ et cycloalkoxy en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alcoxy en C₁-C₄, en particulier méthoxy et éthoxy).

10

15

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (II) 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).

20

25

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 [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)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).

30

35

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 ($R^4 = OH$ dans la formule II 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-dicarbonyl, 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.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 12% à 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique, en l'occurrence de silice. Son taux est préférentiellement va de 12% à 16 %, et encore plus préférentiellement de 13% à 16%.

Selon une autre variante de l'invention, la charge renforçante peut comprendre un autre charge organique, telle que par exemple des charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793, en respectant alors un taux total de charge organique inférieur à 20 pce, de préférence inférieur à 10 pce, plus préférentiellement inférieur à ou égale à 8 pce et encore plus préférentiellement inférieur à ou égale à 5 pce.

A la charge renforçante précédemment décrite, peuvent être également ajoutés, des charges inertes (i.e. non renforçantes) telles que particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin avec un taux inférieur ou égal à 10 pce et préférentiellement inférieur ou égal à 5 pce.

Additifs divers

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de

méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269 (ou US2003-0212185), un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation exclusion faite bien entendu des activateurs à base de zinc.

De préférence, ces compositions comportent, à titre d'agent plastifiant préférentiel non aromatique ou très faiblement aromatique, au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les esters (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg de préférence supérieure à 30°C, et les mélanges de tels composés.

Parmi ces résines plastifiantes hydrocarbonées (on rappelle que l'appellation "résine" est réservée par définition à un composé solide), on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène, coupe C5, par exemple de copolymère coupe C5/styrène, utilisables seules ou en combinaison avec des huiles plastifiantes comme des huiles MES ou TDAE.

Le taux global d'un tel agent plastifiant est inférieur ou égal à 10 pce, de préférence inférieur ou égal à 5 pce et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 2 pce.

Fabrication des compositions de caoutchouc

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

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base des compositions de l'invention, à l'exception du système de vulcanisation, à savoir la charge renforçante, l'agent de couplage le cas échéant, sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

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 vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation 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 2 et 15 min.

Le système de vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation peuvent venir 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 que par exemple des oxydes de zinc, de l'acide stéarique ou des composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

Convienient également comme donneurs de soufre polysulfures de thiurame, tels que le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBzTD"), le disulfure de tétraméthylthiurame ("TMTD"), le tétrasulfure de dipentaméthyléthiurame ("DPTT"). Leur taux est ajusté de manière à atteindre les taux de soufre équivalents préférentiels indiqués précédemment.

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 sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylldithiocarbamate de zinc ("ZBEC"), 1-phényl-2,4-dithiobiuret ("DTB"), dibuthylphosphorodithioate de zinc ("ZBPD"), 2-éthylhexylphosphorodithioate de zinc ("ZDT/S"), disulfure de bis O,O-di(2-

éthylhexyl)-thiophosphonyle ("DAPD"), dibutylthiourée ("DBTU"), isopropyl-xanthate de zinc ("ZIX") et les mélanges de ces composés.

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

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Préparation des compositions de caoutchouc

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique (coupage NR et BR), la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 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.

Essai

Cet exemple a pour but de montrer l'amélioration de propriétés obtenues pour des compositions pour bande de roulement de pneumatique conformes à l'invention par rapport à une composition de bande de roulement témoin « classique » pour véhicule Poids Lourds.

Les compositions ont été fabriquées conformément au procédé détaillé dans le paragraphe précédent. Ces compositions sont détaillées dans le tableau 1 (où les quantités sont exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère) qui suit.

Tableau 1

Composition :	A	B	C	D
NR (1)	80	80	80	80
BR (2)	20	20	20	20
Noir de carbone (3)	3	3	3	3
Silice (4)	57	57	57	57
Agent de couplage (5)	5,7	6,8	8,0	11,4
Cire	1	1	1	1
Antioxydant (6)	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	2,7	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Accélérateur (7)	1,8	1,8	1,8	1,8

- 5 (1) caoutchouc naturel;
 (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 (Tg = -106°C) ;
 (3) Noir de carbone N234 commercialisé par la société Cabot Corporation
 (4) Silice « Zeosil 1165MP » commercialisé par la société Rhodia
 (5) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Evonik) ;
 10 (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
 (7) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Santocure CBS de la société Flexsys).

Ainsi les compositions A, B, C et D sont définies comme suit :

- 15 - la composition témoin A est une composition de bande de roulement de pneumatique de véhicule Poids Lourds « classique » incluant 10% en poids d'agent de couplage par rapport à la quantité de silice,
 - la composition B conforme à l'invention est une composition identique à la composition A à l'exception de la quantité d'agent de couplage qui représente environ 12% en poids
 20 par rapport à la quantité de silice,
 - la composition C conforme à l'invention est une composition identique à la composition A à l'exception de la quantité d'agent de couplage qui représente environ 14% en poids par rapport à la quantité de silice,
 - la composition D conforme à l'invention est une composition identique à la composition
 25 A à l'exception de la quantité d'agent de couplage qui représente environ 20% en poids par rapport à la quantité de silice.

Les propriétés de caoutchouterie de ces quatre compositions sont mesurées avant cuisson et après cuisson à 130°C pendant 60 minutes, les résultats obtenus sont portés sur le tableau 2.

Tableau 2

Composition :	A	B	C	D
Propriétés avant cuisson				
Mooney	72	70	67	70
Propriétés après cuisson				
Tan (δ)max	0,09	0,08	0,08	0,07
G*	1,62	1,85	1,95	2,21

5

On constate de façon surprenante que pour chacune des compositions B, C et D conformes à l'invention en comparaison de la composition témoin A, à la fois une légère amélioration des propriétés avant cuisson (valeur de Money plus basse) et une nette amélioration des propriétés après cuisson (valeur de Tan (δ)max diminuée et valeur de rigidité G* augmentée).

10 On note, de plus, par rapport à la plage du taux d'agent de couplage 12%-20% illustrée par cet essai, qu'en s'éloignant des deux bornes extrêmes, on obtient un compromis de propriétés plus significativement amélioré.

15

REVENDICATIONS

- 5 1) Bande de roulement pour pneumatique ayant une composition de caoutchouc à base d'au moins d'au moins un polyisoprène, naturel ou de synthèse, avec un taux allant de 50 pce à 100 pce, une charge renforçante comprenant majoritairement en poids une charge inorganique, un agent de couplage, un plastifiant avec un taux inférieur ou égal à 10 pce et un système de réticulation au soufre, caractérisé en ce que l'agent de couplage est constitué par un silane polysulfure et que le taux de silane de la composition va de 12% à 10 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.
- 15 2) Bande de roulement selon la revendication 1, dans laquelle la composition comprend également un polybutadiène, BR, ou un copolymère butadiène-styrène, SBR, le taux de polyisoprène allant de 50 pce à 90 pce.
- 20 3) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la charge inorganique comprend de la silice.
- 25 4) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la charge inorganique est constituée par de la silice.
- 30 5) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de silane va de 12 % à 16% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.
- 35 6) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de silane va de 13% à 16 % en poids par rapport à la quantité de charge inorganique.
- 7) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge inorganique représente au moins 60% massique de la charge renforçante.
- 8) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge inorganique représente au moins 75% massique de la charge renforçante.
- 9) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge inorganique représente au moins 90 % de la charge renforçante.

10) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, dans laquelle le taux de BR ou de SBR va de 10 à 50 pce.

5 11) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans laquelle le taux de polyisoprène va de 60 à 90 pce et que la composition comprend un BR ou un SBR avec un taux de 10 à 40 pce.

10 12) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, dans laquelle la composition comprend un troisième élastomère diénique différent des deux premiers élastomères choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères styrène-butadiènes, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène

15 13) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux total de charge renforçante va de 30 à 90 pce.

14) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux total de charge renforçante va de 40 à 80 pce, de préférence de 45 à 70 pce.

20 15) Bande de roulement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de plastifiant est inférieur ou égal à 5 pce.

25 16) Bande de roulement selon la revendication 15, dans laquelle le taux de plastifiant est inférieur ou égal à 2 pce.

17) Pneumatique comportant une bande de roulement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 835830
FR 1661574

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2006/013056 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CAMBON STEPHANIE [FR]) 9 février 2006 (2006-02-09) * page 17, ligne 1 - ligne 7 * -----	1-17	C08L7/00 C08L9/00 C08K3/36 C08K5/548 B60C1/00
A	WO 2013/092096 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CLADIERE JULIEN [FR]; VA) 27 juin 2013 (2013-06-27) * page 14, ligne 20 - ligne 25 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 septembre 2017		Trauner, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1661574 FA 835830

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-09-2017**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006013056 A1	09-02-2006	AT 506405 T	15-05-2011
		EP 1773938 A1	18-04-2007
		JP 5501563 B2	21-05-2014
		JP 2008508378 A	21-03-2008
		US 2009131572 A1	21-05-2009
		WO 2006013056 A1	09-02-2006

WO 2013092096 A1	27-06-2013	EP 2794669 A1	29-10-2014
		FR 2984904 A1	28-06-2013
		US 2014350138 A1	27-11-2014
		WO 2013092096 A1	27-06-2013
