(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
5 février 2015 (05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/014576 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 9/08 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/064562

(22) Date de dépôt international :
8 juillet 2014 (08.07.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1357501 30 juillet 2013 (30.07.2013) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **SHIRAISHI, Yu**; Nihon Michelin Tire Co, Ltd Patent Group, Shinjuku Park Tower 13F, 3-7-1,Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1073 (JP). **KURASHIMA, Daisuke**; Nihon Michelin Tire Co, Ltd Patent Group, Shinjuku Park Tower 13F, 3-7-1,Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1073 (JP).

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, 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))*

WO 2015/014576 A1

(54) **Title** : HEAT-EXPANDABLE RUBBER COMPOSITION AND TYRE COMPRISING SUCH A COMPOSITION

(54) **Titre** : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE ET PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE TELLE COMPOSITION

(57) **Abstract** : Heat-expandable rubber composition, that can be used in particular as a tyre tread, comprising at least: - a diene elastomer; - a reinforcing filler; - between 2 and 25 phr of a blowing agent; - between 2 and 25 phr of a carboxylic acid, the melting point of which is between 60°C and 220°C; - a crosslinking system based on sulphur and on 5 to 15 phr of a vulcanization accelerator; - the (carboxylic acid/accelerator) weight ratio being less than 2.0. Process for obtaining such a composition and tyre comprising same. This composition makes it possible to reduce the rolling noise of tyres without degrading the rolling resistance thereof.

(57) **Abrégé** : Composition de caoutchouc thermo-expansible, utilisable notamment en bande de roulement de pneumatique, comportant au moins : - un élastomère diénique; - une charge renforçante; - entre 2 et 25 pce d'un agent d'expansion; - entre 2 et 25 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C; - un système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce d'un accélérateur de vulcanisation; - le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) étant inférieur à 2,0. Procédé d'obtention d'une telle composition et pneumatique la comportant. Cette composition permet de réduire le bruit de roulage des pneumatiques sans pénaliser leur résistance au roulement.

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE ET PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE TELLE COMPOSITION

1. DOMAINE DE L'INVENTION

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

Elle est plus particulièrement relative aux pneus comportant, à l'état non vulcanisé, de telles compositions thermo-expansibles et, à l'état vulcanisé, des compositions de caoutchouc mousse destinées à réduire le bruit émis par ces pneus lors du roulage des véhicules.

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu (voir par exemple demande de brevet WO 2011/051203) que le bruit émis par un pneu en roulage a pour origine entre autres les vibrations de sa structure consécutives au contact du pneu avec les irrégularités de la chaussée, provoquant également une génération d'ondes acoustiques diverses. Le tout se manifeste finalement sous forme de bruit, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du véhicule. L'amplitude de ces différentes manifestations est tributaire des modes de vibrations propres du pneu mais également de la nature du revêtement sur lequel le véhicule se déplace. La gamme de fréquences correspondant au bruit généré par les pneus s'étend typiquement de 20 à 4 000 Hz environ.

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

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

Le bruit dit "*road noise*" fait plutôt référence au niveau global perçu dans le véhicule et dans une gamme de fréquence allant jusqu'à 2000 Hz.

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

Pour réduire les bruits de roulage des pneumatiques, de nombreuses solutions ont été proposées, notamment l'emploi dans leur structure, par exemple dans leur bande de roulement ou leur cavité de gonflage, d'un caoutchouc mousse à base d'élastomère diénique, d'un agent d'expansion ("*blowing agent*") et divers autres additifs tels que notamment un activateur d'expansion. De manière bien connue, ces agents d'expansion, tels que par exemple des composés nitro, sulfonyl ou azo, sont aptes à libérer lors d'une activation thermique, par exemple lors de la vulcanisation du pneumatique, une quantité de gaz importante, notamment de l'azote, et ainsi conduire à la formation de bulles au sein d'un matériau suffisamment mou tel qu'une composition de caoutchouc comportant de tels agents d'expansion.

Des formulations de caoutchouc mousse pour pneus, susceptibles une fois expansées (vulcanisées) de réduire les bruits de roulage, ont été décrites par exemple dans les documents brevet EP 337 787 ou US 5 176 765, EP 885 925 ou US 6 427 738, EP 1 800 911 ou US 2007/0065821, JP 3-167008, WO 2009/003577 ou US 2010/0133, WO 2011/051203.

La demande plus récente WO 2012/164001, déposée par les Demanderesses, a décrit une composition de caoutchouc thermo-expansible qui, incorporée notamment à la bande de roulement de pneumatiques, possède des propriétés de barrière au son efficaces dans une plage de fréquence située entre 300 et 2000 Hz, et qui est donc apte à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage de leurs pneus.

Cette composition de caoutchouc thermo-expansible spécifique est à base de carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium à titre d'agent d'expansion, auquel doit être associé, en tant qu'activateur d'expansion, un acide carboxylique tel que l'acide citrique de température de fusion comprise entre 60°C et 220°C. Un tel agent d'expansion ne dégage, très avantageusement, que du dioxyde de carbone et de l'eau lors de sa décomposition ; il est donc particulièrement favorable à l'environnement.

Toutefois, l'expérience démontre que l'emploi d'un acide carboxylique comme activateur d'expansion a pour inconvénient de dégrader (augmenter) notablement l'hystérèse des compositions de caoutchouc une fois vulcanisées (à l'état de mousse) et donc de pénaliser finalement la résistance au roulement des pneumatiques.

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Poursuivant leurs recherches sur la technologie ci-dessus relative à l'utilisation de caoutchouc mousse en pneumatique, les Demanderesses ont découvert une formulation améliorée à base d'acide carboxylique qui permet de pallier le problème exposé ci-dessus, c'est-à-dire de réduire les bruits de roulage grâce à l'utilisation d'une mousse suffisamment expansée, ceci sans pénaliser la résistance au roulement des pneumatiques.

En conséquence, la présente invention concerne une composition de caoutchouc thermo-expansible, utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins :

- un élastomère diénique ;
- une charge renforçante ;
- entre 2 et 25 pce d'un agent d'expansion ;
- entre 2 et 25 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
- un système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce d'un accélérateur de vulcanisation ;
- le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) étant inférieur à 2,0.

L'invention concerne également un procédé pour préparer une telle composition thermo-expansible, ledit procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- dans un mélangeur, incorporer à l'élastomère diénique ou au mélange d'élastomères diéniques, au moins la charge renforçante et l'acide carboxylique, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- puis incorporer l'agent d'expansion au mélange ainsi obtenu et refroidi, en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;

- incorporer ensuite un système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce de l'accélérateur de vulcanisation, le ratio pondéral acide carboxylique / accélérateur étant inférieur à 2,0 ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

L'invention concerne également tout pneumatique, à l'état non vulcanisé, comportant une telle composition thermo-expansible.

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés, une fois vulcanisés, à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, incluant les véhicules 4x4 (à quatre roues motrices) et véhicules SUV (*"Sport Utility Vehicles"*), des véhicules deux roues (notamment motos) comme des véhicules industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "poids-lourd" (e.g. métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs).

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description détaillée qui suit.

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

La composition de caoutchouc thermo-expansible de l'invention, utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques et apte à réduire les bruits de roulage, a donc pour caractéristique essentielle de comporter, à l'état non vulcanisé, au moins :

- un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère diénique ;
- une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) charge renforçante ;
- entre 2 et 25 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) agent d'expansion;
- entre 2 et 25 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;

- un système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) accélérateur de vulcanisation,
- le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) étant inférieur à 2,0.

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

4.1. Elastomère diénique

Par élastomère (ou caoutchouc, les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu 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).

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, ainsi que par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend 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). 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%.

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (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) et les mélanges de tels copolymères.

Plus préférentiellement, la composition de caoutchouc thermo-expansible de l'invention comporte 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, c'est-à-dire d'un copolymère d'au moins un monomère styrène et d'au moins un monomère butadiène ; en d'autres termes, ledit copolymère à base de styrène et de butadiène comporte par définition au moins des unités issues de styrène et des unités issues de butadiène.

A titre de monomères butadiène conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène. A titre de monomères styrène conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes.

Ledit copolymère préférentiel à base de styrène et de butadiène peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Il peut être par exemple à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, et être préparé en dispersion ou en solution ; il peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

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

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

Plus préférentiellement, on utilise un copolymère SBR. Parmi les copolymères SBR, on peut citer notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%.

La Tg (température de transition vitreuse) du copolymère à base de styrène et de butadiène est de préférence supérieure à -40°C, plus préférentiellement supérieure à -35°C, en particulier comprise entre -30°C et +30°C (plus particulièrement comprise dans un domaine de -25°C à +25°C). La Tg des élastomères ici décrits est mesurée de manière conventionnelle, bien connue de l'homme du métier, sur un élastomère à l'état sec (i.e., sans huile d'extension) et par DSC (par exemple selon ASTM D3418-1999).

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

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

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

Parmi ces derniers, conviennent notamment les homopolymères polybutadiène (BR) et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80% ; les homopolymères polyisoprène (IR) ; les copolymères de butadiène-isoprène (BIR) et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C ; les copolymères isoprène-styrène (SIR) et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre - 25°C et - 50°C.

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

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

Selon un autre mode de réalisation plus préférentiel, le second élastomère diénique est un mélange de polybutadiène tel que décrit ci-dessus avec un élastomère isoprénique (caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse).

4.2. Charge renforçante

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

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

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (en particulier de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone) est supérieur à 40 pce, plus préférentiellement supérieur à 50 pce, en particulier compris entre 50 et 150 pce. Une teneur supérieure à 40 pce est favorable à une bonne tenue mécanique notamment dans le cas d'une utilisation en bande de roulement ; au-delà de 150 pce, il existe un risque de rigidité excessive de la composition de caoutchouc. Pour ces raisons, le taux de charge renforçante totale est plus préférentiellement compris dans un domaine de 60 à 120 pce.

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

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

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noir" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneus, en d'autres

termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneu ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (–OH) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2). 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 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 Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber.

Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel, en particulier pour une utilisation de la composition de l'invention en bande de roulement, on utilise comme charge majoritaire une charge inorganique renforçante, en particulier de la silice, à un taux compris dans un domaine de 70 à 120 pce, charge inorganique renforçante à laquelle peut être ajoutée avantageusement du noir de carbone à un taux minoritaire au plus égal à 15 pce, en particulier compris dans un domaine de 1 à 10 pce.

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

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

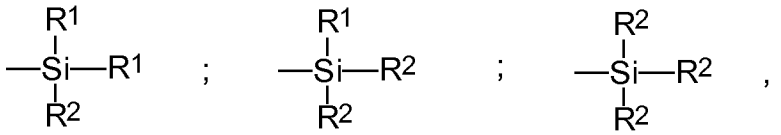
Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1-C_{18} ou un groupement arylène en C_6-C_{12},

plus particulièrement un alkylène en C_1-C_{10}, notamment en C_1-C_4, en particulier le propylène) ;

- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18}, cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C_1-C_{18} ou cycloalkoxyle en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_8 et cycloalkoxyles en C_5-C_8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_4, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

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

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4)silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C_1-C_4)-dialkyl(C_1-C_4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R^2 = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les

demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO 2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azodicarbonyle, 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.

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

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique 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.

4.3. Agent d'expansion

De manière connue, un agent d'expansion (« *blowing agent* » en anglais) est un composé décomposable thermiquement, destiné à libérer lors d'une activation thermique, par exemple lors de la vulcanisation du bandage, une quantité importante de gaz (par exemple azote ou dioxyde carbone) et ainsi conduire à la formation de bulles. La libération de gaz dans la composition de caoutchouc provient donc de cette décomposition thermique de l'agent d'expansion.

Il existe des agents d'expansion physiques ou chimiques, du type endothermiques ou exothermiques. On utilise préférentiellement des agents d'expansion chimiques, plus préférentiellement des agents d'expansion chimiques du type exothermiques comme par exemple des composés diazo, dinitroso, hydrazides, carbazides, semi-carbazides, tétrazoles, carbonates, citrates, tels qu'ils ont été décrits notamment dans la demande précitée WO 2011/064128.

L'agent d'expansion utilisé préférentiellement est un carbonate ou hydrogénocarbonate, en particulier un carbonate ou hydrogénocarbonate (aussi appelé bicarbonate) de sodium (Na), de potassium (K) ou d'ammonium (NH_4).

Plus préférentiellement, il s'agit d'un carbonate choisi dans le groupe constitué par carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium, carbonate de potassium, hydrogénocarbonate de potassium, et les mélanges de tels carbonates (y compris, bien entendu, leurs formes hydratées). Un tel agent d'expansion a l'avantage de ne dégager que du dioxyde de carbone et de l'eau lors de sa décomposition ; il est donc particulièrement favorable à l'environnement. On utilise particulièrement l'hydrogénocarbonate ou bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$).

Préférentiellement, le taux de cet agent d'expansion est compris entre 5 et 25 pce, plus préférentiellement entre 8 et 20 pce.

4.4. Acide carboxylique

Une caractéristique essentielle de l'invention est d'ajouter à l'agent d'expansion précédemment décrit, à titre de composé thermofusible, un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C, de préférence entre 100°C et 200°C, plus préférentiellement entre 120°C et 180°C.

La température de fusion est une constante physique de base bien connue (disponible par exemple dans *"Handbook of Chemistry and Physics"*) ; elle pourra être contrôlée par toute méthode connue, par exemple par la méthode de Thiele, la méthode du banc de Köfler ou encore par analyse DSC.

En se dispersant de manière homogène dans la composition, lors de sa fusion dans le domaine de température spécifique indiqué ci-dessus, cet acide carboxylique a pour fonction d'activer chimiquement (i.e., par réaction chimique) l'agent d'expansion qui, lors de sa décomposition thermique, va ainsi libérer beaucoup plus de bulles de gaz (CO_2 et H_2O) que s'il était utilisé seul. Le taux de cet acide carboxylique est compris entre 2 et 25 pce, de préférence entre 2 et 20 pce, notamment entre 2 et 15 pce.

Les acides carboxyliques peuvent être des monoacides, diacides ou triacides, ils peuvent être aliphatiques ou aromatiques ; ils peuvent également comporter des groupements fonctionnels supplémentaires (autres que COOH) tels que des groupes hydroxyle (OH), des groupes cétone (C=O) ou encore des groupes porteurs d'insaturation éthylénique.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le pKa (Ka constante d'acidité) de l'acide carboxylique est supérieur à 1, plus préférentiellement compris entre 2,5 et 12, en particulier compris entre 3 et 10.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, combiné ou non au précédent, l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone.

Les monoacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne hydrocarbonée, au moins 16 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide palmitique (C16), l'acide stéarique (C18), l'acide nonadécanoique (C19), l'acide béhénique (C20) et leurs différents mélanges. Les diacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne hydrocarbonée, de 2 à 10 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide oxalique (C2), l'acide malonique (C3), l'acide succinique (C4), l'acide glutarique (C5), l'acide adipique (C6), l'acide pimellique (C7), l'acide subérique (C8), l'acide azélaique (C9), l'acide sébacique (C10) et leurs différents mélanges. A titre de monoacide aromatique, on peut citer par exemple l'acide benzoïque. Les acides comportant des groupes fonctionnels peuvent être des monoacides, diacides ou triacides, du type aliphatiques comme aromatiques ; on peut citer à titre d'exemples l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α-cétoglutarique, l'acide salycilique, l'acide phtalique ou encore l'acide citrique.

De manière préférentielle, l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoique, l'acide béhénique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaique, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α-cétoglutarique, l'acide salycilique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces acides.

Plus particulièrement, l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide α-cétoglutarique, l'acide citrique, l'acide stéarique et leurs mélanges. Plus préférentiellement encore, est utilisé l'acide citrique, l'acide stéarique ou un mélange de ces deux acides.

Préférentiellement, la quantité totale d'agent d'expansion (en particulier de carbonate ou hydrogénocarbonate) et d'acide carboxylique est supérieure à 10 pce, de préférence comprise entre 10 et 40 pce. Cette quantité totale est plus préférentiellement supérieure à 15 pce, en particulier comprise entre 15 et 40 pce.

4.5. Système de réticulation

Le système de réticulation est un système de vulcanisation à base de soufre (c'est-à-dire de soufre ou d'un agent donneur de soufre) et de 5 à 15 pce d'un accélérateur de vulcanisation, le taux d'accélérateur étant choisi tel que le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) est inférieur à 2,0, préférentiellement inférieur à 1,7, plus préférentiellement encore inférieur à 1,5.

Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 5 pce, celui de l'accélérateur de vulcanisation est préférentiellement compris dans un domaine de 5 à 10 pce.

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 activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc.

On peut utiliser comme accélérateur tout composé (ou mélange de composés) susceptible(s) d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzyldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

De préférence, on utilise un accélérateur de la famille des sulfénamides, en particulier choisi dans le groupe constitué par CBS, DCBS, TBBS et les mélanges de ces composés.

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

Le taux de ce retardateur de vulcanisation est de préférence compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement entre 1 et 5 pce, en particulier entre 1 et 3 pce.

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

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

4.6. Additifs divers

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

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

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, ce plastifiant liquide est utilisé à un taux relativement réduit, tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide soit supérieur à 2,0, plus préférentiellement supérieur à 2,5, en particulier supérieur à 3,0.

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

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

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctylphosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les

trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C_{18}, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneus.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, la composition de caoutchouc de l'invention peut comporter aussi, à titre de plastifiant solide (à 23°C), une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieur à +20°C, de préférence supérieure à +30°C, telle que décrite par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 ou WO 2007/017060.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 20°C (plus préférentiellement entre 40 et 100°C) ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol (plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol) ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

La Tg de cette résine est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418. La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur

filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont plus préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C9/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C_9 (ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}). De préférence, le composé vinyle-aromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C_9 (ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}). De préférence, le composé vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 3 et 60 pce, plus préférentiellement entre 3 et 40 pce, notamment entre 5 et 30 pce.

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

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut également contenir des activateurs de couplage lorsqu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique lorsqu'une charge inorganique est utilisée, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre (processabilité) susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur processabilité à l'état cru ; ces agents sont par exemple des hydroxysilanes ou des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

4.7. Fabrication des compositions

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

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

- dans un mélangeur, incorporer à l'élastomère diénique ou au mélange d'élastomères diéniques, au moins la charge et l'acide carboxylique en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- puis incorporer l'agent d'expansion au mélange ainsi obtenu et refroidi, en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;
- incorporer ensuite le système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce d'accélérateur de vulcanisation, le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) étant inférieur à 2,0 ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

A titre d'exemple, on introduit au cours de la première phase non-productive, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception de l'agent d'expansion et du système de réticulation. Après travail thermomécanique, tombée et refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors, de préférence dans cet ordre, l'agent d'expansion, puis le retardateur de vulcanisation (si un tel composé est utilisé), enfin le reste du système de vulcanisation (soufre et accélérateur) 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 composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore calandrée ou extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc thermo-expansible.

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

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée. C'est au cours de cette étape de vulcanisation que l'agent d'expansion va libérer une quantité de gaz importante, conduire à la formation de bulles dans la composition de caoutchouc mousse et finalement à son expansion.

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

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

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

Préférentiellement, sa dureté Shore A (mesurée conformément à la norme ASTM D 2240-86) est comprise dans un domaine de 45 à 60.

Grâce à la composition de caoutchouc thermo-expansible ainsi formulée, il est possible de réduire le bruit de roulage des pneumatiques sans pour autant dégrader notablement leur résistance au roulement, en particulier lorsqu'une telle composition est utilisée pour former tout ou partie d'une bande de roulement de pneumatique.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc thermo-expansible, utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins :

- un élastomère diénique ;
- une charge renforçante ;
- entre 2 et 25 pce d'un agent d'expansion ;
- entre 2 et 25 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
- un système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce d'un accélérateur de vulcanisation ;
- le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) étant inférieur à 2,0.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, comportant 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, et optionnellement 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le copolymère à base de styrène et de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-butadiène-isoprène et les mélanges de tels copolymères.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le copolymère à base de styrène et de butadiène est un copolymère styrène-butadiène (SBR).

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans laquelle le copolymère à base de styrène et de butadiène a une température de transition vitreuse supérieure à -40°C, de préférence comprise dans un domaine de -30°C à +30°C.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'autre élastomère diénique, optionnel, est du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse ou un polybutadiène ayant de préférence un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la charge renforçante comporte une charge inorganique, du noir de carbone ou un mélange de charge inorganique et de noir de carbone.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le taux de charge renforçante est supérieur à 40 pce, de préférence compris entre 50 et 150 pce.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle l'agent d'expansion est un carbonate ou hydrogénocarbonate, de préférence un carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium, potassium ou ammonium.

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle l'agent d'expansion est choisi dans le groupe constitué par carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium, carbonate de potassium, hydrogénocarbonate de potassium, et les mélanges de tels carbonates.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le taux d'agent d'expansion est compris entre 5 et 25 pce, de préférence entre 8 et 20 pce.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le taux d'acide carboxylique est compris entre 2 et 20 pce, de préférence entre 2 et 15 pce.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la teneur totale en agent d'expansion et acide carboxylique est supérieure à 10 pce, de préférence supérieure à 15 pce.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la température de fusion de l'acide carboxylique est comprise entre 100°C et 200°C, de préférence entre 120 et 180°C.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone.

17. Composition selon la revendication 16, dans laquelle l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoique, l'acide béhénique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaique, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α-cétoglutarique, l'acide salycilique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces acides.

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide α-cétoglutarique, l'acide citrique, l'acide stéarique et les mélanges de ces acides.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle le taux d'accélérateur de vulcanisation est compris dans un domaine de 5 à 10 pce.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle l'accélérateur de vulcanisation est un accélérateur sulfénamide.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle le ratio pondéral (acide carboxylique / accélérateur) est inférieur à 1,7, de préférence inférieur à 1,5.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comportant en outre un retardateur de vulcanisation, de préférence à un taux compris entre 0,5 et 10 pce.

23. Pneumatique, à l'état non vulcanisé, comportant une composition de caoutchouc thermo-expansible selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

24. Pneumatique selon la revendication 23, la composition de caoutchouc thermo-expansible formant tout ou partie de la bande de roulement du pneumatique.

25. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc thermo-expansible selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, comportant au moins les étapes suivantes :

- dans un mélangeur, incorporer à l'élastomère diénique ou au mélange d'élastomères diéniques, au moins la charge renforçante et l'acide carboxylique, en malaxant thermo-mécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- puis incorporer l'agent d'expansion au mélange ainsi obtenu et refroidi, en malaxant thermo-mécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;
- incorporer ensuite le système de réticulation à base de soufre et de 5 à 15 pce de l'accélérateur de vulcanisation, le ratio pondéral acide carboxylique / accélérateur étant inférieur à 2,0 ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/064562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/08 B60C1/00 C08K5/098
ADD. C08L9/00 C08L9/06 C08L7/00

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 C08J C08K

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	WO 2012/164002 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; SHIMANAKA NANAE [JP]; PA) 6 December 2012 (2012-12-06) claims 1-23; table 1	1-25
A	WO 2012/164001 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; SHIRAISHI YU [FR]; CUSCI) 6 December 2012 (2012-12-06) the whole document	1-25
A	WO 2012/163998 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAESAKA MASAYUKI [JP]; P) 6 December 2012 (2012-12-06) the whole document	1-25

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
6 October 2014	13/10/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Höfler, Thomas

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/064562

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 201264 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-J73178 XP002722229, & CN 102 516 611 A (RUIAN SHUNFENG PLASTIC ADHESIVE CO LTD) 27 June 2012 (2012-06-27) abstract -----	1-25

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/064562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012164002 A1	06-12-2012	CN 103562292 A	05-02-2014
		EP 2714790 A1	09-04-2014
		FR 2975999 A1	07-12-2012
		JP 2014520175 A	21-08-2014
		US 2014228459 A1	14-08-2014
		WO 2012164002 A1	06-12-2012
WO 2012164001 A1	06-12-2012	CN 103597020 A	19-02-2014
		EP 2714788 A1	09-04-2014
		FR 2975998 A1	07-12-2012
		JP 2014517115 A	17-07-2014
		US 2014228480 A1	14-08-2014
		WO 2012164001 A1	06-12-2012
WO 2012163998 A1	06-12-2012	CA 2835966 A1	06-12-2012
		CN 103561969 A	05-02-2014
		EP 2714425 A1	09-04-2014
		FR 2975997 A1	07-12-2012
		JP 2014520174 A	21-08-2014
		US 2014194545 A1	10-07-2014
		WO 2012163998 A1	06-12-2012
CN 102516611 A	27-06-2012	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/064562

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J9/08 B60C1/00 C08K5/098
ADD. C08L9/00 C08L9/06 C08L7/00

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 C08J C08K

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	WO 2012/164002 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; SHIMANAKA NANAE [JP]; PA) 6 décembre 2012 (2012-12-06) revendications 1-23; tableau 1	1-25
A	WO 2012/164001 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; SHIRAISHI YU [FR]; CUSCI) 6 décembre 2012 (2012-12-06) le document en entier	1-25
A	WO 2012/163998 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAESAKA MASAYUKI [JP]; P) 6 décembre 2012 (2012-12-06) le document en entier	1-25

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 octobre 2014	13/10/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Höfler, Thomas

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 201264 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-J73178 XP002722229, & CN 102 516 611 A (RUIAN SHUNFENG PLASTIC ADHESIVE CO LTD) 27 juin 2012 (2012-06-27) abrégé -----	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2014/064562

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012164002 A1	06-12-2012	CN 103562292 A	05-02-2014
		EP 2714790 A1	09-04-2014
		FR 2975999 A1	07-12-2012
		JP 2014520175 A	21-08-2014
		US 2014228459 A1	14-08-2014
		WO 2012164002 A1	06-12-2012
WO 2012164001 A1	06-12-2012	CN 103597020 A	19-02-2014
		EP 2714788 A1	09-04-2014
		FR 2975998 A1	07-12-2012
		JP 2014517115 A	17-07-2014
		US 2014228480 A1	14-08-2014
		WO 2012164001 A1	06-12-2012
WO 2012163998 A1	06-12-2012	CA 2835966 A1	06-12-2012
		CN 103561969 A	05-02-2014
		EP 2714425 A1	09-04-2014
		FR 2975997 A1	07-12-2012
		JP 2014520174 A	21-08-2014
		US 2014194545 A1	10-07-2014
		WO 2012163998 A1	06-12-2012
CN 102516611 A	27-06-2012	AUCUN	