

(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
9 septembre 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/107446 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 5/01* (2006.01)

Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/052963

(22) Date de dépôt international :
1 mars 2011 (01.03.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1051600 5 mars 2010 (05.03.2010) FR

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

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LOPITAUX, Garance [FR/FR]; Les Petites Ouches, F-03330 Valignat (FR). **VARAGNAT, Franck** [FR/FR]; 18 rue des Chardonnerets, F-63122 Ceyrat (FR).

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

Publiée :

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

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-



(54) Title : TIRE THE TREAD OF WHICH COMPRISSES A THERMOPLASTIC ELASTOMER

(54) Titre : PNEUMATIQUE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a tire the tread of which includes a rubber composition comprising at least one diene elastomer, such as an SBR, a reinforcing filler, such as silica, and a polyether block amide (PEBA) thermoplastic elastomer. Such a composition has reduced viscosity in the raw state, thereby promoting the processability of the treads while at the same time preserving good dry grip performance and rolling resistance.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un pneumatique dont la bande de roulement comprend une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, tel que par exemple un SBR, une charge renforçante, telle que par exemple une silice et un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide (PEBA). Une telle composition présente une viscosité réduite à l'état cru, favorisant ainsi la processabilité des bandes de roulement, tout en conservant un bon niveau d'adhérence sur sol sec et de résistance au roulement.

**PNEUMATIQUE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UN
ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE**

5 La présente invention est relative aux bandes de roulement de pneumatiques et aux compositions de caoutchouc à base d'élastomère diénique et d'élastomère thermoplastique, utilisables pour la fabrication de telles bandes de roulement de pneumatiques.

10 Un pneumatique doit obéir de manière connue à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure, une faible résistance au roulement, ainsi qu'une adhérence élevée sur route sèche comme mouillée.

15 Ce compromis de propriétés, en particulier du point de vue de la résistance au roulement et de l'adhérence, a pu être amélioré ces dernières années sur les « Pneus Verts » à faible consommation d'énergie, destinés notamment aux véhicules tourisme, grâce notamment à l'emploi de nouvelles compositions de caoutchouc faiblement hystérotiques ayant pour caractéristique d'être renforcées majoritairement de charges inorganiques spécifiques qualifiées de renforçantes, notamment de silices hautement dispersibles dites "HDS" (Highly Dispersible Silica), capables de rivaliser, du point de vue du pouvoir renforçant, avec les 20 noirs de carbone conventionnels de grade pneumatique.

25 La mise en œuvre (ou "processabilité") à l'état cru des compositions de caoutchouc contenant de telles charges inorganiques, notamment des silices HDS, reste néanmoins plus difficile que pour les compositions de caoutchouc chargées conventionnellement de noir de carbone. Cette difficulté est due de manière connue à une réactivité de surface élevée des particules de charges inorganiques, et donc une forte propension naturelle de ces particules à s'agglomérer entre elles réduisant ainsi la dispersibilité de la charge dans la matrice de caoutchouc.

30 Cette processabilité est d'autant plus délicate lorsqu'on souhaite augmenter notamment le taux de charge renforçante en vue d'augmenter encore le niveau de renforcement des compositions de caoutchouc et notamment leur résistance à l'usure et leur adhérence.

35 Ainsi, l'amélioration de la processabilité des compositions de caoutchouc des bandes de roulement des pneumatiques, comportant des taux élevés de charge renforçante, reste une préoccupation constante des concepteurs de pneumatiques.

40 Au cours de leurs recherches, les Demandorresses ont découvert une composition de caoutchouc nouvelle, à base d'un élastomère diénique, d'un élastomère thermoplastique spécifique et d'une charge renforçante qui permet d'obtenir des bandes de roulement de pneumatiques présentant une mise en œuvre améliorée à l'état cru.

Ainsi, l'invention concerne un pneumatique dont la bande de roulement comprend une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide.

5

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, autres véhicules de transport ou de manutention.

10

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

15

I – MESURES ET TESTS UTILISÉS

Les compositions de caoutchouc utilisées dans les pneumatiques selon l'invention sont 20 caractérisées avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

I-1. Plasticité Mooney:

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 25 (1991). 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 30 Newton.mètre).

I-2. Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. 35 Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté MA10). On mesure également les allongements à la rupture (noté AR, en %). Toutes ces mesures de traction sont effectuées

5 dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

I.3 – Propriétés dynamiques

10 Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Met travib 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 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, lors d'un balayage en température, sous une contrainte fixe de 0,7 MPa, on enregistre la valeur de $\tan(\delta)$ observée par exemple à 20°C (soit $\tan(\delta)_{20^\circ\text{C}}$) et à 40°C (soit $\tan(\delta)_{40^\circ\text{C}}$).

II – CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

15 La bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend une composition élastomère comprenant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide (ou PEBA).

20 « Pce » signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère total, donc y compris l'élastomère polyéther bloc amide.

25 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).

II.1 – Elastomère diénique

30 La bande de roulement du pneumatique selon l'invention comporte une composition de caoutchouc qui a pour première caractéristique essentielle de comporter au moins un élastomère diénique.

35 Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Les 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%.

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

- (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

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

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

méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou 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, US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxy silane (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, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

Conviennent les polybutadiènes 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 polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et - 70°C et plus particulièrement entre - 10°C et - 60°C, 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%, les copolymères de butadiène-isoprène 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 et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et - 50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent 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%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -5°C et -70°C.

5

En résumé, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), 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).

15 Selon un mode de réalisation particulier, la composition comporte de 50 à 100 pce d'un élastomère SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR").

20 Selon un autre mode particulier de réalisation, l'élastomère diénique est un coupage (mélange) SBR/BR.

Selon d'autres modes de réalisation possibles, l'élastomère diénique est un coupage SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR).

25 Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, 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 - 55°C ; un tel SBR peut être 30 avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

35 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est un élastomère isoprénique. Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou 40 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 Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à haute Tg" présentant une Tg comprise entre - 70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à basse Tg" comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les 10 E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

15 Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple entre 30 et 90 pce, en particulier entre 40 et 90 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec un élastomère à basse Tg.

20 Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition selon l'invention comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère basse Tg) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs S-SBR ou E-SBR (à titre d'élastomère(s) haute Tg).

25 Les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

II.2 – Elastomère thermoplastique polyéther bloc amide (ou « PEBA »)

30 La bande de roulement du pneumatique selon l'invention comporte une composition de caoutchouc qui a pour autre caractéristique essentielle de comporter un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide.

35 Les élastomères thermoplastiques polyéther à bloc amides sont des polymères séquencés comprenant des séquences polyéther et des séquences oligoamides, et sont également appelés polyéther bloc amides. Ils sont obtenus par polycondensation d'une terminaison acide carboxylique d'un polyamide (du type PA 6, PA11, PA12) avec une terminaison alcool d'un polyéther (du type PTMG polytétraméthylène glycol, PEG polyéthylène glycol).

La structure chimique générale d'un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide est de manière connue : HO – (CO – PA – CO – O – PE – O)_n – H (où PA signifie polyamide et PE polyéthylène). Les séquences polyamides apportent la rigidité à la structure et sont alternées avec des séquences polyéther qui apportent souplesse et résilience.

La composition de caoutchouc comporte préférentiellement plus de 5 pce d'élastomère thermoplastique polyéther bloc amide, plus préférentiellement de 10 à 50 pce d'un tel élastomère.

10

Des élastomères thermoplastiques de polyéther bloc amides sont bien connus et disponibles commercialement, par exemple commercialisés par la société ARKEMA sous la dénomination « PEBAK ».

15

II.3 – Charge renforçante

On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

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

30

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.

35

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de

caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) à sa surface.

5

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

10

15 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à 20 $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

20

25 La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement comprise entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 50 et 200 pce, plus préférentiellement entre 100 et 150 pce.

35

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 50 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé plus préférentiellement à un taux inférieur à 20 pce, encore plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

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

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

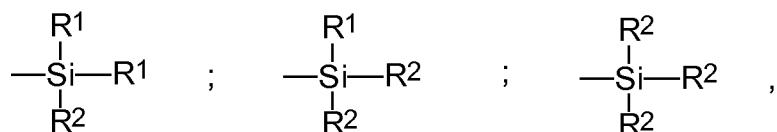
On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

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

10

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C₁-C₁₈ ou des groupements arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement des alkylènes en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



20

dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyde en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyde en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxydes en C₁-C₈ et cycloalkoxydes en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxydes en C₁-C₄, en particulier méthoxyde et éthoxyde).

25

30

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 térasulfures) 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 térasulfure 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 térasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le térasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule VIII ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement entre 4 et 8 pce.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, 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.

30 II.4 - Additifs divers

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement des pneumatiques conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, d'autres agents plastifiants que ceux précités, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), 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.

Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

10

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition selon l'invention comporte en outre un agent plastifiant. De préférence cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide, un plastifiant liquide, ou un mélange des deux.

15

Le taux d'agent plastifiant total est préférentiellement supérieur à 10 pce, plus préférentiellement compris entre 10 et 100 pce, en particulier entre 20 et 80 pce, par exemple entre 20 et 70 pce.

20

Selon un premier mode de réalisation préférentiel de l'invention, le plastifiant est un plastifiant liquide à 20 °C, dit à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C.

25

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.

30

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 TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

35

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. 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

5 adipates, les azélaates, 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 C₁₈, 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 10 exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

15 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le taux de plastifiant liquide est compris entre 5 et 50 pce, préférentiellement entre 10 et 40 pce, encore plus préférentiellement entre 10 et 35 pce.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée dont la Tg est supérieure à 0°C, de préférence supérieure à + 20°C.

20 De manière connue de l'homme du métier, la dénomination "résine " est réservée dans la présente demande, par définition, à un composé thermoplastique qui est un solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

25 De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée thermoplastique présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 20°C, plus préférentiellement supérieure à 30°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 400 et 2000 g/mol, 30 plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : I_p = M_w/M_n avec M_w masse moléculaire moyenne en poids).

35 Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.

La macrostructure (M_w, M_n et I_p) 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 40 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").

5 Les résines hydrocarbonées peuvent être aliphatiques, ou 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).

10 A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le monomère vinylaromatique est du 15 styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C₅, les 25 résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C₉, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un plastifiant liquide, par exemple une huile MES ou TDAE.

30 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 (énanthiomère lévogyre), le D-limonène (énanthiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énanthiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

35

Les résines préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :

- résines polylimonène : par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" (M_n=625 g/mol ; M_w=1010 g/mol ; I_p=1,6 ; T_g=72°C) ou par la société ARIZONA

sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" (Mn=630 g/mol ; Mw=950 g/mol ; Ip=1,5 ; Tg=70°C) ;

- résines de copolymère coupe C₅/ vinylaromatique, notamment coupe C₅/ styrène ou coupe C₅/ coupe C₉ : par Neville Chemical Company sous les dénominations "Super Nevtac 78", "Super Nevtac 85" ou "Super Nevtac 99", par Goodyear Chemicals sous dénomination "Wingtack Extra", par Kolon sous dénominations "Hikorez T1095" et "Hikorez T1100", par Exxon sous dénominations "Escorez 2101" et "ECR 373" ;
- résines de copolymère limonène/ styrène : par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105" de la société DRT, par ARIZONA Chemical Company sous dénominations "ZT115LT" et "ZT5100".

A titre d'exemples d'autres résines préférentielles, on peut citer également les résines alpha-méthyl-styrène modifiées phénol. Pour caractériser ces résines modifiées phénol, on rappelle qu'il est utilisé de manière connue un indice dit "indice hydroxyle" (mesuré selon norme ISO 4326 et exprimé en mg KOH/g). Les résines alpha-méthyl-styrène, notamment celles modifiées phénol, sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société Arizona Chemical sous les dénominations "Sylvares SA 100" (Mn = 660 g/mol ; Ip = 1,5 ; Tg = 53°C) ; "Sylvares SA 120" (Mn = 1030 g/mol ; Ip = 1,9 ; Tg = 64°C) ; "Sylvares 540" (Mn = 620 g/mol ; Ip = 1,3 ; Tg = 36°C ; indice d'hydroxyle = 56 mg KOH/g) ; "Silvares 600" (Mn = 850 g/mol ; Ip = 1,4 ; Tg = 50°C ; indice d'hydroxyle = 31 mg KOH/g).

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris entre 5 et 50 pce, préférentiellement entre 10 et 40 pce, encore plus préférentiellement entre 10 et 35 pce.

II.5 – Préparation des compositions de caoutchouc

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

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

- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), au moins une charge renforçante et un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (l'élastomère diénique, la charge renforçante, l'élastomère thermoplastique polyéther bloc amide), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

Le système de réticulation 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 viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé

"MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylidithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De 5 préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

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

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

15

III – EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III.1 – Préparation des compositions

20 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60 °C, successivement l'élastomère diénique, l'élastomère thermoplastique polyéther bloc amide, la charge renforçante (silice et/ou noir de carbone), ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit 25 alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

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

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandréées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'une bande de roulement.

35

III.2 – Essais

Les essais qui suivent démontrent l'amélioration de la processabilité à l'état cru des 40 compositions des bandes de roulement des pneumatiques selon l'invention, comparativement à une composition pour bande de roulement témoin.

Pour cela, quatre compositions de caoutchouc pour bande de roulement ont été préparées comme indiqué précédemment, trois conformément à l'invention (notées ci-après C.2 à C.4) et une non conformément à l'invention (composition témoin notée ci-après C.1).

5

Leurs formulations sont présentées dans le tableau 1 annexé.

La composition C.1 est une composition témoin, à base de SBR, utilisable dans des bandes de roulement de « Pneus Verts » pour véhicules de tourisme.

10

Les compositions C.2 à C.4 sont à base de SBR, et d'un élastomère thermoplastique de polyéther bloc amide. Ces compositions diffèrent uniquement de la composition témoin C.1 par le remplacement de respectivement 10, 20 et 30 pce de SBR par l'élastomère thermoplastique de polyéther bloc amide. Les quatre compositions se caractérisent par un taux très élevé de charge renforçante. Elles comportent en outre un mélange de plastifiant comportant une résine hydrocarbonée (résine polylimonène), un plastifiant liquide (triester d'acide oléique de glycérol), et une huile MES.

15

20

Les propriétés des compositions, avant et après cuisson (vulcanisation), ont été résumées dans le tableau 2 annexé.

On note de manière inattendue que les compositions C.2 à C.4 présentent une valeur de viscosité Mooney très inférieure à celle de la composition témoin C.1, ce qui témoigne d'une amélioration notable de la processabilité de ces compositions à l'état cru.

25

30

On note par ailleurs que les compositions C.2 à C.4 présentent un compromis de propriétés entre les états non réticulé et réticulé fortement amélioré. En effet, la viscosité Mooney des compositions à l'état cru diminue tandis que la rigidité des compositions cuites à petite déformation (MA10) augmente sensiblement par rapport à ceux de la composition témoin. En outre, l'allongement à la rupture (AR) est amélioré pour les compositions C.2 à C.4 des bandes de roulement selon l'invention.

Enfin, les propriétés d'adhérence et de résistance au roulement ne sont pas modifiées de manière notable, comme attesté par les valeurs de $\tan(\delta)$ mesurées à 20°C et 40°C.

35

En résumé, l'emploi d'un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide permet de d'améliorer fortement la processabilité des compositions de caoutchouc des bandes de roulement selon l'invention, sans pénaliser notamment, les propriétés d'adhérence et de résistance au roulement des pneumatiques.

Tableau 1

Composition n°	C.1	C.2	C.3	C.4
SBR (1)	100	90	80	70
Elastomère TPE (2)	-	10	20	30
Charge (3)	110	110	110	110
Agent de couplage (4)	8.8	8.8	8.8	8.8
Noir de carbone (5)	4	4	4	4
Plastifiants (6)	55	55	55	55
Cire anti-ozone	1.5	1.5	1.5	1.5
Agent anti-oxydant (7)	2	2	2	2
DPG (8)	2.1	2.1	2.1	2.1
ZnO (9)	1.8	1.8	1.8	1.8
Acide stéarique(10)	2	2	2	2
CBS (11)	1.9	1.9	1.9	1.9
Soufre	1.3	1.3	1.3	1.3

- (1) SSBR solution (taux exprimés en SBR sec : 40% de styrène, 12 % de motifs polybutadiène 1-2 et 48% de motifs polybutadiène 1-4 (Tg = - 28°C) ;
 5 (2) TPE polyéther bloc amide (« Pebax 2533 » de la société ARKEMA) ;
 (3) Silice (« Ultrasil 7000 GR » de la société Degussa) ;
 (4) agent de couplage TESTP (« Si69 » de la société Degussa) ;
 (5) Noir de carbone N234 ;
 10 (6) Mélange de triester d'acide oléique de glycérol (« Lubrirob Tod 1880» de la société Novance), de résine polylimonène (« Dercolyte L120 » de la société DRT), et d'huile d'extension du SBR (MES) ;
 (7) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylenediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys) ;
 (8) DPG = Diphenylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
 (9) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;
 15 (10) stéarine ("Pristerene" de la société Uniquema) ;
 (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

Tableau 2

Composition n°	C.1	C.2	C.3	C.4
Viscosité Mooney	72	58	48	43
MA 10	5.5	5.8	6.1	6.7
AR	540	615	700	745
Tan(δ) (à 20 °C)	0.380	0.380	0.370	0.350
Tan(δ) (à 40 °C)	0.270	0.290	0.300	0.300

Revendications

- 1 . Pneumatique dont la bande de roulement comprend une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un élastomère thermoplastique polyéther bloc amide.
- 2 . Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 3 . Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le taux d'élastomère thermoplastique polyéther bloc amide est supérieur à 5 pce, plus préferentiellement compris dans un domaine de 10 à 50 pce.
- 4 . Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comportant en outre un agent plastifiant.
- 5 . Pneumatique selon la revendication 4, dans lequel le taux d'agent plastifiant est supérieur à 10 pce.
- 6 . Pneumatique selon la revendication 4 ou 5, dans lequel l'agent plastifiant est une résine hydrocarbonée thermoplastique, dont la température de transition vitreuse (Tg) est supérieure à 0 °C.
- 7 . Pneumatique selon la revendication 6, dans lequel la résine hydrocarbonée thermoplastique est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères ou copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines.
- 8 . Pneumatique selon la revendication 4 ou 5, dans lequel l'agent plastifiant est liquide à 20°C et possède une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à -20°C.
- 9 . Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel l'agent plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles MES,

les huiles TDAE, les plastifiants esters, les plastifiants éthers, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

10 . Pneumatique selon la revendication 4 ou 5, comportant une résine hydrocarbonée selon
5 la revendication 6 ou 7 et un agent plastifiant liquide selon la revendication 8 ou 9.

11 . Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice, ou un mélange de noir de carbone et de silice.

10

12 . Pneumatique selon la revendication 11, dans lequel le taux de charge renforçante totale est compris entre 50 et 200 pce.

15

13 . Pneumatique selon la revendication 12, dans lequel le taux de charge renforçante totale est compris entre 100 et 150 pce.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L9/06
ADD. C08L77/06 C08K5/01

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L C08K C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 918 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 2 January 2009 (2009-01-02) the whole document -----	1-13
A	FR 2 918 064 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 2 January 2009 (2009-01-02) the whole document -----	1-13
A	FR 2 905 699 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 March 2008 (2008-03-14) the whole document -----	1-13
A	EP 1 127 909 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 August 2001 (2001-08-29) the whole document ----- -/-	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 May 2011

17/05/2011

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

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052963

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MIYAZAKI T ET AL: "Polymer mixture for pneumatic tire, contains styrene-isobutylene-styrene triblock copolymer and polyamide type polymer containing polyamide in molecular chain and having preset hardness, in preset ratio", WPI / THOMSON,, vol. 2009, no. 67, 1 October 2009 (2009-10-01), XP002599486, abstract -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/052963

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2918065	A1 02-01-2009	CN 101688048 A		31-03-2010
		EP 2173808 A1		14-04-2010
		WO 2009000752 A1		31-12-2008
		JP 2010531375 T		24-09-2010
		KR 20100054786 A		25-05-2010
		US 2010252156 A1		07-10-2010
<hr/>				
FR 2918064	A1 02-01-2009	CN 101687999 A		31-03-2010
		EP 2173789 A1		14-04-2010
		WO 2009000750 A1		31-12-2008
		JP 2010531374 T		24-09-2010
		KR 20100044190 A		29-04-2010
		US 2010249270 A1		30-09-2010
<hr/>				
FR 2905699	A1 14-03-2008	NONE		
<hr/>				
EP 1127909	A1 29-08-2001	AT 290565 T		15-03-2005
		BR 0100831 A		30-10-2001
		CA 2338954 A1		24-08-2001
		DE 60109224 D1		14-04-2005
		DE 60109224 T2		19-01-2006
		ES 2238352 T3		01-09-2005
		JP 2002037976 A		06-02-2002
		US 2001036991 A1		01-11-2001
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/052963

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. B60C1/00 C08L9/06
 ADD. C08L77/06 C08K5/01

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 B60C C08L C08K C08G

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 918 065 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 2 janvier 2009 (2009-01-02) le document en entier -----	1-13
A	FR 2 918 064 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 2 janvier 2009 (2009-01-02) le document en entier -----	1-13
A	FR 2 905 699 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 14 mars 2008 (2008-03-14) le document en entier -----	1-13
A	EP 1 127 909 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 août 2001 (2001-08-29) le document en entier ----- -/-	1-13

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 mai 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/05/2011

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Höfler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/052963

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MIYAZAKI T ET AL: "Polymer mixture for pneumatic tire, contains styrene-isobutylene-styrene triblock copolymer and polyamide type polymer containing polyamide in molecular chain and having preset hardness, in preset ratio", WPI / THOMSON,, vol. 2009, no. 67, 1 octobre 2009 (2009-10-01), XP002599486, abrégé -----</p>	1-13
1		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/052963

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2918065	A1 02-01-2009	CN	101688048 A		31-03-2010
		EP	2173808 A1		14-04-2010
		WO	2009000752 A1		31-12-2008
		JP	2010531375 T		24-09-2010
		KR	20100054786 A		25-05-2010
		US	2010252156 A1		07-10-2010
<hr/>					
FR 2918064	A1 02-01-2009	CN	101687999 A		31-03-2010
		EP	2173789 A1		14-04-2010
		WO	2009000750 A1		31-12-2008
		JP	2010531374 T		24-09-2010
		KR	20100044190 A		29-04-2010
		US	2010249270 A1		30-09-2010
<hr/>					
FR 2905699	A1 14-03-2008	AUCUN			
<hr/>					
EP 1127909	A1 29-08-2001	AT	290565 T		15-03-2005
		BR	0100831 A		30-10-2001
		CA	2338954 A1		24-08-2001
		DE	60109224 D1		14-04-2005
		DE	60109224 T2		19-01-2006
		ES	2238352 T3		01-09-2005
		JP	2002037976 A		06-02-2002
		US	2001036991 A1		01-11-2001
<hr/>					