

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 098 518

②1 N° d'enregistrement national : **19 07674**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 15/00** (2019.01), C 08 L 9/06, C 08 C 19/22,
19/25, C 08 K 3/011, 3/013, 3/04, B 60 C 1/00, 11/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.07.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.01.21 Bulletin 21/02.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite —
FR.*

⑦2 Inventeur(s) : NOURRY Christine et VOISIN Flo-
riandre.

⑦3 Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite.*

⑦4 Mandataire(s) : *MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.*

⑤4 **COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE.**

⑤7 L'invention concerne un pneumatique présentant un compromis de performance amélioré dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base d'une matrice élastomérique comprenant de 25 à 95 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C, et de 5 à 75 pce de polybutadiène, la matrice élastomérique comprenant moins de 15 pce d'élastomère isoprénique ; d'au moins une charge renforçante ; de 25 à 100 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C ; et d'un système de vulcanisation.

FR 3 098 518 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC DE BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

- [0001] La présente invention est relative à des pneumatiques à bande de roulement, en particulier à bande de roulement neige, hiver ou toute saison, aptes à rouler sur des sols recouverts de neige (en anglais appelés « snow tyres », « winter tyres » ou « all season »). De manière connue, ces pneumatiques neige repérés par une inscription M+S ou M.S. ou encore M&S, marquée sur leurs flancs, se caractérisent par un dessin de la bande de roulement et une structure destinés avant tout à assurer dans la boue et la neige fraîche ou fondante un comportement meilleur que celui des pneumatiques du type routier (en anglais appelés « road type tyre ») conçus pour rouler sur des sols non enneigés.
- [0002] Les sols enneigés, dits sols blancs, ont pour caractéristique de présenter un faible coefficient de frottement, ce qui a conduit au développement de pneumatiques neige comportant des bandes de roulement à base de compositions de caoutchouc diénique présentant une faible température de transition vitreuse, Tg. Toutefois la performance d'adhérence sur sol mouillé de ces pneumatiques comportant de telles bandes de roulement est généralement inférieure à celle des pneumatiques routiers dont les bandes de roulement sont généralement à base de compositions de caoutchouc de formulations différentes, notamment à plus haute Tg. Pour répondre à cette problématique, la demande WO 2012/069565 propose une bande de roulement dont la composition comprend un élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant un hydrogène ou un radical hydrocarboné en association avec un taux élevé de charge inorganique renforçante et d'un système plastifiant spécifique.
- [0003] Par ailleurs, depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de mettre en œuvre des compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite. Toutefois, la diminution de la résistance au roulement est souvent antinomique avec l'amélioration de l'adhérence tant sur sol mouillé, que sur sol enneigé.
- [0004] En outre, les bandes de roulement neige ou hiver étant généralement pourvues de sculptures plus souples et/ou constituées de composition de caoutchouc plus tendre que les bande de roulement dite « été », leur résistance à l'abrasion s'en avère souvent réduite. Aussi, il est important de conserver au maximum, voire améliorer, la résistance à l'abrasion des bandes de roulement neige ou hiver.

[0005] Ainsi, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer davantage un compromis de propriétés que sont la résistance au roulement, l'adhérence sur sol enneigé et la résistance à l'abrasion de bande de roulement de pneumatiques destinés à rouler notamment sur des sols enneigés.

[0006] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue qu'une composition de caoutchouc spécifique permet d'améliorer davantage le compromis de performance précité. Ainsi, l'invention a pour objet un pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base :

- [0007] – d'une matrice élastomérique comprenant de 25 à 95 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C , et de 5 à 75 pce de polybutadiène, la matrice élastomérique comprenant moins de 15 pce d'élastomère isoprénique,
- d'au moins une charge renforçante,
- de 25 à 100 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C , et
- d'un système de vulcanisation.

[0008] Dans la présente, sauf indication contraire, les expressions « la composition » ou « la composition conforme à l'invention » désignent la composition de la bande de roulement selon l'invention.

I- DÉFINITIONS

[0009] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0010] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

[0011] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

[0012] 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). Dans la présente, lorsqu'on décrit un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on décrit également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

- [0013] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. De préférence par majoritaire, on entend présent à plus de 50%, de préférence plus de 60%, 70%, 80%, 90%, par exemple 100%.
- [0014] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.
- [0015] Les températures de transition vitreuse (Tg) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter"), selon la norme ASTM E1356-08 qui date de 2014.

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

- [0016] II-1 Matrice élastomérique
- [0017] Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition de la bande de roulement du pneumatique comprend de 25 à 95 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C , de 5 à 75 pce de polybutadiène, et moins de 15 pce d'élastomère isoprénique.
- [0018] Au sens de la présente invention on appelle « copolymère à base de butadiène et de styrène » tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs composés styréniques avec un ou plusieurs butadiène(s). A titre de monomères styrènes conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes. A titre de monomères butadiènes convient notamment le butadiène-1,3. Ces 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.
- [0019] Avantagement, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène (SBR).

- [0020] On notera que le SBR peut être préparé en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR). Qu'il s'agisse de ESBR ou de SSBR, le SBR peut être de toute microstructure compatible avec une température de transition vitreuse inférieure à -70°C . Notamment, le copolymère de butadiène-styrène peut avoir une teneur en styrène comprise entre 1% et 15% en poids et plus particulièrement entre 1% et 5%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 25%. Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un SSBR.
- [0021] Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C , de préférence de -100°C à -80°C , de préférence entre -95°C et -85°C , de préférence encore entre -95°C et -86°C .
- [0022] De préférence, le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère styrène-butadiène présente l'une quelconque, avantageusement la combinaison de deux ou trois, encore plus avantageusement la totalité, des caractéristiques suivantes :
- [0023] – il est un copolymère styrène-butadiène préparé en solution (SSBR),
– sa teneur massique en styrène par rapport au poids total du copolymère styrène-butadiène est comprise entre 1 et 10%, de préférence entre 1 et 4 %,
– sa teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 4 et 25%, de préférence entre 10 et 15%,
– sa Tg est comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C , de préférence entre -95°C et -86°C .
- [0024] Avantageusement, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane et au moins une autre fonction, l'atome de silicium du groupe alcoxysilane étant lié à la ou aux chaînes élastomères, le groupe alcoxysilane étant éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.
- [0025] Dans la présente description, la notion de groupe alcoxysilane situé au sein de la structure de l'élastomère s'entend comme un groupe dont l'atome de silicium est situé dans le squelette du polymère et directement relié à celui-ci. Ce positionnement au sein de la structure comprend les extrémités de chaînes polymères. Ainsi, le groupement terminal est inclus dans cette notion. Le groupe alcoxysilane n'est pas un groupe pendant.
- [0026] Lorsque le groupe alcoxysilane se situe en bout de chaîne, on dira alors que l'élastomère diénique est fonctionnalisé en bout ou extrémité de chaîne.
- [0027] Lorsque le groupe alcoxysilane se situe dans la chaîne élastomère principale, on dira alors que l'élastomère diénique est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en extrémité de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère. L'atome de silicium de

cette fonction lie les deux branches de la chaîne principale de l'élastomère diénique.

- [0028] Lorsque l'atome de silicium est en position centrale auquel au moins trois branches élastomères sont liées formant une structure en étoile de l'élastomère, on dira alors que l'élastomère diénique est étoilé. L'atome de silicium est ainsi substitué par au moins trois branches de l'élastomère diénique.
- [0029] Il convient de préciser qu'il est connu de l'homme du métier que lorsqu'un élastomère est modifié par réaction d'un agent de fonctionnalisation sur l'élastomère vivant issu d'une étape de polymérisation anionique, on obtient un mélange d'espèces modifiées de cet élastomère dont la composition dépend des conditions de la réaction de modification et notamment de la proportion de sites réactifs de l'agent de fonctionnalisation par rapport au nombre de chaînes élastomères vivantes. Ce mélange peut comprendre des espèces fonctionnalisées en extrémité de chaîne, couplées, étoilées et/ou non fonctionnalisées.
- [0030] Avantagement, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend à titre d'espèce majoritaire l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium, le radical alcoxy étant éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle. Plus particulièrement encore, l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane représente 70% en poids du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0031] Dans le groupe alcoxysilane le radical alcoyle, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle, le radical alcoyle peut comprendre un radical alkyle en C₁-C₁₀, voire en C₁-C₈, de préférence en C₁-C₄, plus préférentiellement le radical alcoyle est un méthoxy ou un éthoxy.
- [0032] L'autre fonction est de préférence une fonction comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P. On peut, à titre d'exemple, citer parmi ces fonctions, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, cycliques ou non, les isocyanates, les imines, les cyano, le thiol, les carboxylates, les époxydes, les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires.
- [0033] Le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend avantagement au moins une fonction comprenant un atome d'azote. Ainsi, le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend avantagement au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, et une fonction comprenant un atome d'azote.
- [0034] Cette fonction comprenant un atome d'azote peut être située en extrémité de chaîne et être directement reliée à l'élastomère par l'intermédiaire d'une liaison covalente ou d'un groupement hydrocarboné.
- [0035] Cette fonction comprenant un atome d'azote peut également, et avantagement,

être portée par le groupe alcoxysilane. La fonction comprenant un atome d'azote peut être portée par le silicium du groupe alcoxysilane, directement ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur. Le groupement espaceur peut être un atome, notamment un hétéroatome, ou un groupe d'atomes.

- [0036] Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{18} , saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C_6-C_{18} et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes. Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.
- [0037] Avantagement le groupement espaceur est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{18} , plus préférentiellement un radical hydrocarboné divalent aliphatique en C_1-C_{10} , plus préférentiellement encore en C_3-C_8 , plus préférentiellement encore un radical hydrocarboné divalent linéaire en C_3 .
- [0038] Le copolymère à base de butadiène et de styrène peut également comprendre une autre fonction (c'est-à-dire une fonction différente de celles précitées) au sein de l'élastomère, mais cela n'est pas préférable.
- [0039] Le copolymère à base de butadiène et de styrène peut également être un mélange de plusieurs copolymères à base de butadiène et de styrène.
- [0040] Le groupe alcoxysilane comprenant une fonction comprenant un atome d'azote peut être représenté par la formule $(*—)_aSi(OR')_bR_cX$ dans laquelle :
- [0041] – $*—$ représente la liaison à une chaîne élastomère ;
- le radical R représente un radical alkyle substitué ou non substitué, étant en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un radical alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- dans les radicaux alcoyle de formule $-OR'$, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysés en hydroxyle, R' représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, étant en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un radical alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- X représente un groupement comprenant la fonction azotée ;
- a vaut 1 ou 2, b vaut 1 ou 2, et c vaut 0 ou 1 sous réserve que $a+b+c=3$.
- [0042] L'homme du métier comprendra que la valeur de a est fonction du positionnement du groupe alcoxysilane au sein de la structure de l'élastomère. Lorsque a vaut 1, le groupe est situé en extrémité de chaîne. Lorsque a vaut 2, il est situé en milieu de chaîne.
- [0043] On peut citer, à titre de fonction comprenant un atome d'azote, les fonctions amines. Conviennent particulièrement les amines primaires, protégées ou non par un groupement protecteur, secondaires, protégées ou non par un groupement protecteur, ou tertiaires.
- [0044] Ainsi, à titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines sub-

stituées par des radicaux alkyle en C₁-C₁₀, de préférence alkyle en C₁-C₄, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-. Conviennent également lorsque l'amine est cyclique les groupements morpholine, piperazine, 2,6-diméthylmorpholine, 2,6-diméthylpiperazine, 1-éthylpiperazine, 2-méthylpiperazine, 1-benzylpiperazine, piperidine, 3,3-diméthylpiperidine, 2,6-diméthylpiperidine, 1-méthyl-4-(méthylamino)piperidine, 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azétidine, hexaméthylèneimine, heptaméthylèneimine, 5-benzyloxyindole, 3-azaspiro[5,5]undecane, 3-aza-bicycle[3.2.2]nonane, carbazole, bistriméthylsilylamine, la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine, de préférence les groupements pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine.

- [0045] De préférence, la fonction amine est une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.
- [0046] Avantagement, au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, de préférence encore l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :
- [0047] – la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un groupement espaceur défini comme un radical hydrocarboné aliphatique en C₁-C₁₀, plus préférentiellement un radical hydrocarboné aliphatique en C₃-C₈, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C₃,
- le groupe alcoxysilane est un méthoxysilane ou un éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C.

- [0048] De manière particulièrement préférée, au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, de préférence encore l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :
- [0049] – la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné aliphatique linéaire en C₃,
- le groupe alcoxysilane est le méthoxysilane ou l'éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine compris entre -95°C et -86°C.
- [0050] Le taux de copolymère à base de butadiène et de styrène, dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention, peut avantageusement être compris dans un domaine allant de 65 à 95 pce, de préférence entre 66 et 90 pce.
- [0051] De tels copolymères à base de butadiène et de styrène peuvent être obtenus par un procédé tel que décrit ci-après.
- [0052] La première étape d'un procédé de préparation du copolymère à base de butadiène et de styrène est la polymérisation anionique d'au moins un monomère diène conjugué ou la polymérisation d'au moins un monomère diène conjugué et un monomère vinylo-aromatique, en présence d'un initiateur de polymérisation. Les monomères sont tels que décrits plus haut.
- [0053] En tant qu'initiateur de polymérisation, on peut utiliser tout initiateur anionique monofonctionnel connu. Toutefois un initiateur contenant un métal alcalin tel que le lithium est utilisé à titre préférentiel.
- [0054] Comme initiateurs organolithiens conviennent notamment ceux comportant une liaison carbone-lithium. Des composés représentatifs sont les organolithiens aliphatiques tels que l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc ...
- [0055] Selon la mise en œuvre de l'invention selon laquelle l'autre fonction est directement liée à la chaîne l'élastomère, celle-ci peut être apportée par l'initiateur de polymérisation. De tels initiateurs sont par exemple des initiateurs de polymérisation à fonction amine qui conduisent à des chaînes vivantes ayant un groupement amine à l'extrémité non réactive de la chaîne.

- [0056] A titre d'initiateurs de polymérisation à fonction amine, on peut citer de manière préférée les amidures de lithium, produits de la réaction d'un composé organolithien, de préférence alkyllithien, et d'une amine secondaire acyclique ou cyclique, de préférence cyclique.
- [0057] A titre d'amine secondaire utilisable pour préparer les initiateurs, on peut citer la diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, di-n-butylamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, dihexylamine, di-n-octylamine, di-(2-ethylhexyl)amine, di-cyclohexylamine, N-méthylbenzylamine, diallylamine, morpholine, piperazine, 2,6-diméthylmorpholine, 2,6-diméthylpiperazine, 1-éthylpiperazine, 2-méthylpiperazine, 1-benzylpiperazine, piperidine, 3,3-diméthylpiperidine, 2,6-diméthylpiperidine, 1-méthyl-4-(méthylamino)piperidine, 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine, pyrrolidine, 2,5-diméthylpyrrolidine, azetidine, hexaméthylèneimine, heptaméthylèneimine, 5-benzyloxyindole, 3-azaspiro[5,5]undecane, 3-aza-bicycle[3.2.2]nonane, carbazole, bistriméthylsilylamine, la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine. L'amine secondaire, lorsqu'elle est cyclique, est de préférence choisie parmi la pyrrolidine et l'hexaméthylèneamine.
- [0058] Le composé alkyllithien est de préférence l'éthyllithium, le n-butyllithium (n-BuLi), l'isobutyllithium, etc.
- [0059] La polymérisation est de préférence effectuée en présence d'un solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène.
- [0060] La microstructure de l'élastomère peut être déterminée par la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et les quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Préférentiellement, lorsque l'élastomère diénique est à base d'un diène et d'un vinylaromatique, un agent polaire est utilisé lors de l'étape de polymérisation dans des quantités telles qu'il favorise la répartition statistique du vinylaromatique le long des chaînes polymères.
- [0061] De manière avantageuse, l'élastomère diénique vivant issu de la polymérisation est ensuite fonctionnalisé au moyen d'un agent de fonctionnalisation susceptible d'introduire un groupe alcoxysilane au sein de la structure polymère pour préparer le copolymère à base de butadiène et de styrène comprenant au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'intermédiaire de l'atome de silicium, et une fonction comprenant un atome d'azote.
- [0062] La réaction de modification de l'élastomère diénique vivant, obtenu à l'issue de la première étape, peut se dérouler à une température comprise entre -20°C et 100°C , par addition sur les chaînes polymères vivantes ou inversement d'un agent de fonctionnalisation non polymérisable susceptible de former un groupe alcoxysilane, l'atome de

silicium s'intégrant au sein de la chaîne élastomère, porteur ou non d'une fonction comprenant un atome d'azote. Il s'agit particulièrement d'un agent de fonctionnalisation porteur de fonctions réactives vis-à-vis de l'élastomère vivant, chacune de ces fonctions étant directement liée à l'atome de silicium.

[0063] L'agent de fonctionnalisation répond à la formule $(OR')_d Si(R)_c X$, dans laquelle :

- [0064] – dans les radicaux alcoyle de formule $-OR'$, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysable, R' représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- R représente un radical alkyle, substitué ou non substitué, en C_1-C_{10} , voire en C_1-C_8 , de préférence un groupe alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement méthyle et éthyle ;
- X représente un groupement incluant une fonction comprenant un atome d'azote ;
- d vaut 2 ou 3, c vaut 0 ou 1, sous réserve que $d+c = 3$.

[0065] La fonction comprenant un atome d'azote est telle que définie plus haut.

[0066] La fonction comprenant un atome d'azote peut être une amine primaire, protégée ou non, secondaire, protégée ou non, ou tertiaire. L'atome d'azote peut alors être substitué par deux groupements, identiques ou différents, pouvant être un radical trialkyl silyl, le groupement alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical alkyle en C_1-C_{10} , de préférence alkyle en C_1-C_4 , plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les deux substituants de l'azote forment avec celui-ci un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.

[0067] On peut citer par exemple à titre d'agent de fonctionnalisation les (N,N-dialkylaminoalkyl)trialcoxysilanes, les (N-alkylaminoalkyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine secondaire est protégée par un groupement trialkyl silyl et les (aminoalkyl)trialcoxysilanes dont la fonction amine primaire est protégée par deux groupements trialkyl silyl, le groupement hydrocarboné divalent permettant de lier la fonction amine au groupe trialcoxysilane est le groupe espaceur tel que décrit plus haut, préférentiellement aliphatique en C_1-C_{10} , plus particulièrement linéaire en C_2 ou C_3 .

[0068] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le

- 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-dipropylaminopropyl)triméthoxysilane, le

3-(N,N-dipropylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-dibutylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-dipentylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-dihexylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(hexaméthylèneaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(hexaméthylèneaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(morpholinopropyl)triméthoxysilane, le 3-(morpholinopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(piperidinopropyl)triméthoxysilane, le 3-(piperidinopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le
 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0069] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-éthyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane, le
 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane, le
 3-(N,N-propyltriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le
 3-(N,N-méthyltriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0070] L'agent de fonctionnalisation peut être choisi parmi le
 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane et le
 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triéthoxysilane. Plus préférentiellement, l'agent de fonctionnalisation est le 3-(N,N-bistriméthylsilylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0071] L'agent de fonctionnalisation est avantageusement choisi parmi les
 (N,N-dialkylaminoalkyl)trialcoxysilanes; plus particulière alors l'agent de fonctionnalisation est le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane.

[0072] Il convient de préciser qu'il est connu de l'homme du métier que lorsqu'on modifie un élastomère par réaction d'un agent de fonctionnalisation sur l'élastomère vivant issu d'une étape de polymérisation anionique, on obtient un mélange d'espèces modifiées de cet élastomère dont la composition dépend notamment de la proportion de sites réactifs de l'agent de fonctionnalisation par rapport au nombre de chaînes élastomères vivantes. Ce mélange peut comprendre des espèces fonctionnalisées en extrémité de chaîne, couplées, étoilées et/ou non fonctionnalisées.

[0073] Le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation au métal de l'initiateur de polymérisation dépend essentiellement du type de copolymère à base de butadiène et de

styrène voulu. Ainsi, avec un rapport allant de 0,40 à 0,75, voire de 0,45 à 0,65, ou encore de 0,45 à 0,55, on privilégie la formation d'espèces couplées au sein de l'élastomère modifié, le groupe alcoxy silane se situant alors en milieu de chaîne. De la même manière, avec un rapport allant de 0,15 à 0,40, voire de 0,20 à 0,35, ou encore de 0,30 à 0,35, on forme majoritairement des espèces étoilées (3 branches) au sein de l'élastomère modifié. Avec un rapport supérieur ou égal à 0,75, voire supérieur à 1, on forme majoritairement des espèces fonctionnalisées en bout de chaîne.

- [0074] Avantageusement, le rapport molaire entre l'agent de fonctionnalisation et l'initiateur de polymérisation varie de 0,35 à 0,65, préférentiellement de 0,40 à 0,60 et encore plus préférentiellement de 0,45 à 0,55.
- [0075] Ainsi, le copolymère à base de butadiène et de styrène peut comprendre à titre d'espèce majoritaire l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxy silane lié aux deux branches de l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. Plus particulièrement encore, l'élastomère diénique fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxy silane représente 70% en poids du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0076] Avantageusement, le groupe alcoxy silane comporte avantageusement un radical alcoxy, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en hydroxyle.
- [0077] Alternativement, le groupe alcoxy silane porte avantageusement une fonction comprenant un atome d'azote telle que définie plus haut. Cette fonction est de préférence une fonction amine tertiaire telle que définie plus haut, notamment diéthylamino- ou diméthylamino-, liée à l'atome de silicium de préférence par l'intermédiaire d'un espaceur tel que défini plus haut, notamment un radical hydrocarboné divalent linéaire en C₂ ou C₃.
- [0078] Lorsque l'agent de fonctionnalisation est porteur d'une fonction protégée, le procédé de synthèse peut se poursuivre par une étape de déprotection de cette fonction. Cette étape est mise en œuvre après la réaction de modification et est bien connue de l'homme du métier.
- [0079] Le procédé de synthèse peut également comprendre une étape d'hydrolyse des fonctions alcoxyles hydrolysables, par adjonction d'un composé acide, basique ou neutre tel que décrit dans le document EP 2 266 819 A1. Les fonctions hydrolysables sont alors transformées en fonction hydroxyles.
- [0080] Le procédé de synthèse du copolymère à base de butadiène et de styrène peut se poursuivre de manière connue en soi par les étapes de récupération du copolymère à base de butadiène et de styrène.
- [0081] Ces étapes peuvent notamment comprendre une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère issu des étapes antérieures. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions hydrolysables du copolymère à

base de butadiène et de styrène. Avantageusement, au moins 50 à 70% molaire de ces fonctions peuvent ainsi être hydrolysées.

- [0082] Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend de 5 à 75 pce de polybutadiène.
- [0083] Par "polybutadiène" (en abrégé « BR »), on comprendra qu'il peut s'agir d'un ou plusieurs polybutadiènes. Le polybutadiène est un caoutchouc bien connu qui est fabriqué en polymérisant le monomère de 1,3-butadiène (typiquement une homopolymérisation) dans un procédé de polymérisation en solution en utilisant des catalyseurs appropriés connus de l'homme du métier. En raison des deux doubles liaisons présentes dans le monomère de butadiène, le polybutadiène résultant peut comprendre trois formes différentes: un polybutadiène cis-1,4, trans-1,4 et vinyl-1,2. Les élastomères cis-1,4 et trans-1,4 sont formés par les monomères se connectant bout à bout, tandis que l'élastomère vinyl-1,2 est formé par les monomères se connectant entre les extrémités du monomère. Le choix du catalyseur et la température du procédé sont connus comme les variables généralement utilisées pour contrôler la teneur en liaisons cis-1,4 du polybutadiène.
- [0084] Avantageusement, le polybutadiène présente un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement supérieur à 95%.
- [0085] De tels polybutadiènes peuvent être produits à l'aide d'un catalyseur au néodyme de manière bien connue de l'homme du métier, par exemple selon un procédé décrit dans le document JP 60/23406 A et WO 03/097708 A1. De tels polybutadiènes peuvent être également disponibles commercialement, par exemple, le Buna® CB 22 commercialisé par Lanxess.
- [0086] Avantageusement, la température de transition vitreuse du polybutadiène est comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C , de préférence de -108°C à -100°C .
- [0087] Avantageusement, le taux de polybutadiène, dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 5 à 35 pce, de préférence entre 10 et 34 pce.
- [0088] Ainsi, selon l'invention, la matrice élastomérique de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement de 65 à 95 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène et de 5 à 35 pce de polybutadiène, de préférence de 66 à 90 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène et de 10 et 34 pce de polybutadiène.
- [0089] Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend moins de 15 pce d'élastomère isoprénique.
- [0090] 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), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). 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%.

- [0091] Le taux d'élastomère isoprénique, dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention, est préférentiellement inférieur à 14 pce, de préférence inférieur à 10 pce, de préférence inférieure à 5 pce, de préférence inférieure à 4 pce.
- [0092] De manière particulièrement avantageuse, la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est dépourvue d'élastomère isoprénique. Ainsi, avantageusement, le taux total de copolymère à base de butadiène et de styrène et de polybutadiène, dans la composition de la bande de roulement du pneumatique, est de 100 pce.
- [0093] II-2 Charge renforçante
- [0094] La composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend en outre une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.
- [0095] La charge renforçante peut comprendre un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un de leurs mélanges.
- [0096] Avantageusement, la charge renforçante comprend majoritairement une charge inorganique renforçante, de préférence une silice.
- [0097] Le taux de charge inorganique renforçante, de préférence de silice, dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 80 à 200 pce, de préférence de 90 à 180 pce, de préférence de 100 à 160 pce.
- [0098] Par ailleurs, le taux de noir de carbone dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 0 à 40 pce, de préférence de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce.
- [0099] Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à

l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouerie utilisés. 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).

- [0100] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 et WO 2008/003435.
- [0101] La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].
- [0102] Les charges inorganiques renforçantes, de préférence les silices, utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g.
- [0103] La surface spécifique BET de la charge inorganique renforçante, de préférence de la silice, est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).
- [0104] De préférence, la charge inorganique renforçante, de préférence la silice, présente une surface spécifique BET inférieure à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB est inférieure à 220 m²/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m²/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m²/g.
- [0105] A titre de charges inorganiques renforçantes, de préférence de silices, utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « 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, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0106] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut

utiliser 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. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

[0107] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

[0108] II-3 Système de vulcanisation

[0109] Le système de vulcanisation comprend préférentiellement du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0110] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

[0111] On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cy-

clohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

[0112] II-4 Système plastifiant

[0113] La composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend en outre de 25 à 100 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, dite « haute Tg », (également dénommée « résine plastifiante » dans la présente dans un souci de simplification de rédaction »).

[0114] *II-4.1 Résine plastifiante*

[0115] La dénomination « résine » est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

[0116] Les résines plastifiantes sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont généralement par nature miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. « *Rubber Tires and Mechanical Goods* »). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, 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). Leur Tg est de préférence supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 95°C).

[0117] De manière connue, ces résines plastifiantes peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "*softening point*"). La température de ramollissement d'une résine plastifiante est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg. Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode « Ring and Ball »). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après.

[0118] Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié, le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/litre. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 μm , avant injection dans l'appareillage. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance" selon les conditions suivantes :

- [0119] – solvant d'éluion est le tétrahydrofurane,
 – température 35°C ;
 – concentration 1 g/litre ;
 – débit : 1 ml/min ;
 – volume injecté : 100 μl ;
 – étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ;
 – jeu de 3 colonnes "Waters" en série ("Styragel HR4E", "Styragel HR1" et "Styragel HR 0.5") ;
 – détection par réfractomètre différentiel (par exemple "WATERS 2410") pouvant être équipé d'un logiciel d'exploitation (par exemple "Waters Millenium").

[0120] Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible I_p (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine de masses à analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) la masse molaire moyenne en masse (M_w), la masse molaire moyenne en nombre (M_n), ainsi que l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$).

[0121] Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

[0122] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine plastifiante présente au moins une quelconque, de préférence 2 ou 3, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- [0123] – une T_g supérieure à 25°C (en particulier compris entre 30°C et 100°C), plus préférentiellement supérieure à 30°C (en particulier compris entre 30°C et 95°C) ;
 – un point de ramollissement supérieur à 50°C (en particulier compris entre 50°C et 150°C) ;
 – une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 300 et 2000 g/mol, préférentiellement entre 400 et 1500 g/mol ;
 – un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, préférentiellement à 2

(rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse molaire moyenne en poids).

- [0124] Les résines plastifiantes de haute Tg préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :
- [0125] – résines polylimonène : par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" ($M_n=625$ g/mol ; $M_w=1010$ g/mol ; $I_p=1,6$; $T_g=72^\circ\text{C}$) ou par la société ARIZONA sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" ($M_n=630$ g/mol ; $M_w=950$ g/mol ; $I_p=1,5$; $T_g=70^\circ\text{C}$) ;
- 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 "Escorez 1273" ;
- 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".
- [0126] Selon l'invention la résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C peut être choisie dans le groupe comprenant ou 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 leurs mélanges. De préférence, la résine plastifiante est choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère terpène phénol, 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, et leurs mélanges.
- [0127] 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-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hy-

droxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀).

- [0128] Plus particulièrement, on peut citer les résines plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.
- [0129] Toutes les résines plastifiantes ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtac", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines coupe C₅/ styrène ou résines coupe C₅/ coupe C₉, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).
- [0130] Avantagement, le taux de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C dans la composition de la bande de roulement selon l'invention est compris entre 50 et 100 pce, de préférence entre 55 et 90 pce.
- [0131] Avantagement également, le taux total de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est compris dans un domaine allant de 25 à 100 pce, de préférence entre 50 et 100 pce, de préférence entre 55 et 90 pce.
- [0132] *II-4.2 Plastifiant liquide à 23°C*
- [0133] Bien que cela ne soit pas nécessaire à la mise en œuvre de la présente invention, le système plastifiant de la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut comporter un plastifiant liquide à 23°C, dite à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure à -20°C, de préférence inférieur à -40°C. Selon l'invention, la composition peut optionnellement comprendre de 0 à 60 pce d'un plastifiant liquide à 23°C.
- [0134] Lorsqu'un plastifiant liquide à 23°C est utilisé, son taux dans la composition de la bande de roulement selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 10 à 60 pce, de préférence de 15 à 40 pce. De préférence, le taux total de plastifiant liquide à 23°C est compris dans un domaine allant de 0 à 60 pce, de préférence de 10 à 60 pce, de préférence de 15 à 40 pce.
- [0135] Tout plastifiant liquide à 23°C (ou huile d'extension), qu'il soit de nature aromatique ou non-aromatique, connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (23°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 aux résines plastifiantes qui sont par nature solides à température ambiante.

- [0136] Conviennent particulièrement les plastifiants liquides à 23°C choisis dans le groupe comprenant ou constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces plastifiants liquides à 23°C.
- [0137] Par exemple, le plastifiant liquide à 23°C peut être une huile de pétrole, de préférence non aromatique. Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminée avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant.
- [0138] Le plastifiant liquide à 23°C peut également être un polymère liquide issu de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes (connus également sous l'appellation « LIR ») ou les copolymères de butadiène et d'isoprène, ou encore les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène ou les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est comprise préférentiellement dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, préférentiellement de 1 000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités les produits « RICON » de SARTOMER.
- [0139] Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, il peut s'agir par exemple d'une huile choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin et les mélanges de ces huiles. L'huile végétale est préférentiellement riche en acide oléique, c'est-à-dire que l'acide gras (ou l'ensemble des acides gras si plusieurs sont présents) dont elle dérive, comporte de l'acide oléique selon une fraction massique au moins égale à 60%, encore plus préférentiellement selon une fraction massique au moins égale à 70%. A titre d'huile végétale, est utilisée avantageusement une huile de tournesol qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60%, de préférence à 70% et, selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, selon une fraction massique égale ou supérieure à 80%.

- [0140] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un triester choisi dans le groupe constitué par les triesters d'acide carboxylique, d'acide phosphorique, d'acide sulfonique et les mélanges de ces triesters.
- [0141] A titre d'exemple de plastifiants phosphates, 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 d'acide carboxylique, 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 sébaçates, 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 linoléique et les mélanges de ces acides. Le triester de glycérol est préféré. 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 pneumatiques.
- [0142] Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est un plastifiant éther, il peut s'agir par exemple de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol.
- [0143] De préférence, le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquides à 23°C. De préférence encore, le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, de préférence une huile de tournesol.
- [0144] Avantagement également, la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention ne comprend pas de polymère liquide.
- [0145] De manière avantageuse, la composition de la bande de roulement selon l'invention comprend de 10 à 60 pce, de préférence de 15 à 40 pce d'huile végétale, de préférence d'huile de tournesol.
- [0146] *II-3.3 Résine plastifiante visqueuse à 20°C*
- [0147] Bien que cela ne soit pas nécessaire à la mise en œuvre de la présente invention, le système plastifiant de la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut comporter une résine plastifiante visqueuse à 20°C, dite « de faible Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg comprise dans un domaine allant de -40°C à -20°C. Selon l'invention, la composition peut optionnellement comprendre, en complément ou en substitution de tout ou partie du plastifiant liquide à 23°C, de 0 à 140 pce de résine plastifiante visqueuse à 20°C.

[0148] De préférence, la résine plastifiante visqueuse à 20°C présente au moins une quelconque, de préférence 2 ou 3, de préférence l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- [0149] – une Tg comprise entre -40°C et 0°C, plus préférentiellement entre -30°C et 0°C et plus préférentiellement encore entre -20°C et 0°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 800 g/mol, de préférence inférieure à 600 g/mol et plus préférentiellement inférieure à 400 g/mol ;
- un point de ramollissement compris dans un domaine allant de 0 à 50°C, préférentiellement de 0 à 40°C, plus préférentiellement de 10 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

[0150] Les résines plastifiantes visqueuses à 20°C préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :

- [0151] – résine aliphatique : par la société CRAY VALLEY sous la dénomination « Wingtack 10 » (Mn=480 g/mol ; Mw=595 g/mol ; Ip=1.2 ; SP=10°C ; Tg=-28°C),
- résines coumarone indène : par la société Rütgers Chemicals sous la dénomination « Novares C30 » (Mn=295 g/mol ; Mw=378 g/mol ; Ip=1.28 ; SP=25°C ; Tg=-19°C) ;
- résines de coupe C9 : par la société Rütgers Chemicals sous la dénomination « Novares TT30 » (Mn=329 g/mol ; Mw=434 g/mol ; Ip=1.32 ; SP=25°C ; Tg=-12°C).

[0152] Lorsqu'une résine plastifiante visqueuse à 20°C est utilisée, son taux dans la composition de la bande de roulement selon l'invention peut être compris dans un domaine allant de 20 à 120 pce, de préférence de 40 à 90 pce.

[0153] Très avantageusement, le taux total de plastifiant liquide à 23°C et de résine plastifiante visqueuse à 20°C est compris dans un domaine allant de 0 à 50 pce, de préférence de 10 à 45 pce, de préférence de 15 à 30 pce.

[0154] II-5 Autres additifs possibles

[0155] Les compositions de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peuvent comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-

ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

[0156] II-6 Préparation des compositions de caoutchouc

[0157] La composition conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- [0158] – une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges éventuelles, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.
- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de vulcanisation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0159] De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0160] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique de véhicule de tourisme. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0161] La composition peut être soit à l'état cru (avant vulcanisation), soit à l'état cuit (après vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

[0162] La vulcanisation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

[0163] II-7 Bande de roulement et pneumatique

- [0164] De manière connue, la bande de roulement d'un pneumatique, qu'il soit destiné à équiper un véhicule de tourisme ou autre, comporte une surface de roulement destinée à être en contact avec le sol lorsque le pneumatique roule. La bande de roulement est pourvue d'une sculpture comprenant notamment des éléments de sculpture ou blocs élémentaires délimités par diverses rainures principales, longitudinales ou circonférentielles, transversales ou encore obliques, les blocs élémentaires pouvant en outre comporter diverses incisions ou lamelles plus fines. Les rainures constituent des canaux destinés à évacuer l'eau lors d'un roulage sur sol mouillé et les parois de ces rainures définissent les bords d'attaque et de fuite des éléments de sculpture, en fonction du sens du virage.
- [0165] Un pneumatique ayant une géométrie de révolution par rapport à un axe de rotation, sa géométrie est décrite usuellement dans un plan méridien contenant l'axe de rotation du pneumatique. Pour un plan méridien donné, les directions radiale, axiale et circonférentielle désignent respectivement les directions perpendiculaires à l'axe de rotation du pneumatique, parallèles à l'axe de rotation du pneumatique et perpendiculaires au plan méridien. Par convention, les expressions « radialement intérieur, respectivement radialement extérieur » signifient « plus proche, respectivement plus éloigné de l'axe de rotation du pneumatique ». Par « axialement intérieur, respectivement axialement extérieur », on entend « plus proche, respectivement plus éloigné du plan équatorial du pneumatique », le plan équatorial du pneumatique étant le plan passant par le milieu de la surface de roulement du pneumatique et perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique.
- [0166] Selon l'invention, la bande de roulement peut être constituée d'une seule et même composition. Elle peut également, et avantageusement, comprendre plusieurs portions (ou couches), par exemple deux, superposées dans la direction radiale. En d'autres termes, les portions (ou couches) sont parallèles, au moins sensiblement, entre elles, ainsi qu'au plan tangentiel (ou longitudinal), plan défini comme étant orthogonal à la direction radiale.
- [0167] Ainsi, la composition conforme à l'invention peut être présente dans la totalité de la bande de roulement selon l'invention.
- [0168] De préférence, la bande de roulement comprend au moins une portion radialement intérieure et une portion radialement extérieure, la composition conforme à l'invention étant avantageusement présente dans une portion radialement extérieure de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention. Dans ce cas de figure, la portion radialement intérieure de la bande de roulement est, de préférence, constituée par, une composition différente de celle conforme à la présente invention. La bande de roulement peut également comprendre deux compositions différentes entre elles mais toutes deux conformes à la présente invention, l'une étant présente dans une portion ra-

dialement extérieure de la bande de roulement, l'autre dans une portion radialement intérieure.

- [0169] De préférence, la bande de roulement du pneumatique selon l'invention :
- [0170] – a une largeur axiale L et étant constituée par une superposition radiale d'une première portion et d'une deuxième portion radialement extérieure à la première portion,
- la première portion étant constituée par une couche unique C_1 ,
- la couche C_1 ayant une épaisseur radiale E_1 , mesurée dans un plan équatorial (XZ) du pneumatique, sensiblement constante sur au moins 80% de la largeur axiale L de la bande de roulement, et étant constituée par une composition différente de la composition conforme à l'invention,
- la deuxième portion étant constituée par une couche unique C_2 ,
- la couche C_2 ayant une épaisseur radiale E_2 , mesurée dans le plan équatorial (XZ) du pneumatique, sensiblement constante sur au moins 80% de la largeur axiale L de la bande de roulement, et étant constituée par une composition de caoutchouc C_2 conforme à l'invention.
- [0171] La portion radialement extérieure de la bande de roulement entre, par définition, en contact avec le sol lorsque le pneumatique est neuf ou lorsque la portion radialement extérieure de la bande de roulement est peu usée. En revanche, la portion radialement intérieure de la bande de roulement est destinée à être en contact avec le sol après usure de la portion radialement extérieure de la bande de roulement. L'homme du métier comprend donc bien que la partie la plus radialement externe de la portion radialement intérieure de la bande de roulement selon l'invention est avantageusement située au-dessus du témoin d'usure de la bande de roulement du pneumatique.
- [0172] Avantageusement, l'épaisseur radiale E_2 de la deuxième portion du pneumatique est comprise dans un domaine allant de 4 à 8 mm, de préférence de 4,5 à 7,5 mm.
- [0173] Par ailleurs, l'épaisseur radiale E_1 de la première portion du pneumatique est comprise dans un domaine allant de 1 à 5 mm, de préférence de 1,5 à 4,5 mm.
- [0174] L'invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles") et camionnette, en particulier les véhicules à moteur de type tourisme et SUV.
- [0175] L'invention concerne les pneumatiques tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire, après vulcanisation).

III- EXEMPLES

- [0176] III-1 Mesures et tests utilisés
- [0177] Propriétés dynamiques :
- [0178] Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)$ Max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un

échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) ou à 0°C selon la norme ASTM D 1349-09 pour les mesures de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$, ou bien à -20°C pour les mesures de G^* . On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan d$ observée ($\tan(d)_{\text{max}}$), ainsi que l'écart de module complexe (DG^*) entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne).

- [0179] Les résultats exploités sont les facteurs de perte $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 0°C et à 23°C, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique G^* à -20°C.
- [0180] Les résultats de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 0°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit une meilleure adhérence sur sol mouillé de la bande de roulement comportant une telle composition.
- [0181] Les résultats de $\tan(\delta)_{\text{Max}}$ à 23°C et de G^* à -20°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit respectivement une meilleure résistance au roulement et une meilleure adhérence sur sol enneigé de la bande de roulement comportant une telle composition.
- [0182] Résistance à l'abrasion
- [0183] La résistance à l'abrasion obtenue par détermination de la perte en volume par abrasion est mesurée selon la norme NF ISO 4649 de novembre 2010 qui consiste à déterminer la perte en volume d'un échantillon après déplacement de 40 mètres linéaires sur du papier abrasif normé.
- [0184] Plus particulièrement, la détermination de la perte de volume par abrasion est effectuée selon les indications de la norme NF ISO 4649 de novembre 2010 (méthode B), en utilisant un abrasimètre où l'éprouvette cylindrique est soumise à l'action d'une toile abrasive de grains P60 et fixée sur la surface d'un tambour tournant sous une pression de contact de 5 N (N=Newton) et pour une course de 40 m. On mesure une perte de masse de l'échantillon et on calcule la perte de volume d'après la masse volumique (ρ) du matériau constituant l'éprouvette. La masse volumique (ρ) du matériau constituant l'éprouvette est obtenue classiquement sur la base des fractions massiques de chaque constituant du matériau et de leur masse volumique (ρ) respective.
- [0185] Les résultats sont indiqués en base 100. La valeur arbitraire 100 étant attribuée à la composition témoin permet de comparer le volume de perte de substance de différentes compositions testées. La valeur exprimée en base 100 pour la composition testée est

calculée selon l'opération : (valeur mesurée du volume de perte de substance de la composition témoin / valeur mesurée du volume de perte de substance de la composition testée) X 100. De cette façon, un résultat supérieur à 100 indiquera une diminution de la perte en volume et donc une amélioration de la résistance à l'abrasion, qui correspond à une amélioration de la performance de résistance à l'usure. Inversement, un résultat inférieur à 100 indiquera une augmentation de la perte en volume et donc une diminution de la résistance à l'abrasion, qui correspond à une baisse de la performance de résistance à l'usure.

[0186] III-2 Préparation des compositions

[0187] Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit au point II.6 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 0,4 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minutes jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C. La phase « productive » a été réalisée dans un outil à cylindre à 23°C pendant 5 minutes.

[0188] III-3 Essais de compositions de caoutchouc

[0189] Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer le compromis de performance entre l'adhérence sur sol enneigé, la résistance à l'abrasion, la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé, de six compositions conformes à la présente invention (C1 à C6) avec sept compositions témoin (T1 à T7).

[0190] Les formulations testées contiennent toutes une matrice élastomérique dont la nature et les teneurs sont présentés dans le Tableau 1 ci-après, 120 pce de silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS », 9,6 pce de silane liquide TESPT (« Si69 » de la société Degussa) à titre d'agent de couplage de la silice aux élastomères, 4 pce de noir de carbone Grade ASTM N234 de la société Cabot, 12 pce de trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique) « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance, 2 pce de cire anti-ozone (« VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax), 3 pce d'anti-oxydant (N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine, « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys), 3 pce d'acide stéarique (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema), 2 pce de Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys, 1,4 pce de soufre, 1,6 pce de N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) à titre d'accélérateur de vulcanisation, et 1,5 pce d'oxyde de zinc grade industriel (société Umicore). Les propriétés de ces formulations sont également présentées dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

[0191] Les essais présentés dans le tableau 1 ont pour but de démontrer l'effet de la matrice élastomérique, en particulier l'effet du copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C, sur les propriétés

d'adhérence sur sol enneigé, de résistance à l'abrasion et de résistance au roulement.

[0192] [Tableaux1]

	T1	C1	T3	T4	T5	T6	T7
SBR1 ⁽¹⁾	100	75					
BR ⁽²⁾	-	25	25	25	25	25	25
SBR2 ⁽³⁾			75				
SBR3 ⁽⁴⁾				75			
SBR4 ⁽⁵⁾					75		
SBR5 ⁽⁶⁾						75	
SBR6 ⁽⁷⁾							75
Résine plastifiante ⁽⁸⁾	73	73	73	73	73	73	73
G* à -20°C	100	95	323	303	1216	3712	1113
Abrasion	100	108	102	77	73	47	7
Tan(δ) max à 23°C	100	114	122	113	146	171	154

[0193] (1) SBR 1 : SBR avec 3% de motif styrène et 13% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction amino-alkoxysilane en milieu de chaîne élastomère (Tg -88C)

(2) Polybutadiène avec 0,5% de motif 1,2 et 97% de 1,4-cis (Tg = -108°C)

(3) SBR2 : SBR (étoilé Sn) avec 15,5% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction silanol en bout de chaîne élastomère (Tg = -65°C)

(4) SBR 3 : SBR avec 25% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction amino-alkoxysilane en milieu de chaîne élastomère (Tg = -65C)

(5) SBR 4 : SBR (étoilé Sn) avec 26% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction silanol en bout de chaîne élastomère (Tg = -48°C)

(1) SBR 5 : SBR (étoilé Sn) avec 25% de motif styrène et 58% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et porteur d'une fonction silanol en bout de chaîne élastomère (Tg = -24°C)

(7) SBR 6 : SBR (étoilé 3- tris-ditertiobuty(phényl phosphite) avec 26,5% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique, et non fonctionnalisé (Tg = -48°C)

(8) Résine en C5/C9 « Résine ECR-373 » de la société ExxonMobil ($T_g = 44^\circ\text{C}$)

[0194] Ces résultats montrent que l'utilisation d'un copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention en coupage avec un polybutadiène permet d'améliorer l'adhérence sur sol enneigé et la résistance à l'abrasion sans trop pénaliser la résistance au roulement. En revanche, la substitution du copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention par un copolymère à base de butadiène et de styrène non conforme à l'invention engendre systématiquement une perte de performance en résistance à l'abrasion, adhérence sur sol enneigé et potentiellement en résistance au roulement.

[0195] Les essais présentés dans le tableau 2 ont pour but de démontrer l'effet du taux de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C , et du taux de résine plastifiante, sur les propriétés d'adhérence sur sol enneigé, d'adhérence sur sol mouillé, de résistance à l'abrasion et de résistance au roulement.

[0196] [Tableaux2]

	T1	C1	C2	C3	C4	C5	C6
SBR1 ⁽¹⁾	100	75	85	95	60	25	75
BR ⁽²⁾	-	25	15	5	40	75	25
Résine plastifiante (8)	73	73	73	73	73	73	45
G* à -20°C	100	95	96	93	82	63	91
Tan(δ) max à 0°C	100	104	99	102	104	104	90
Abrasion	100	108	103	104	119	116	118
Tan(δ) max à 23°C	100	114	108	101	118	126	108

[0197] (1), (2) et (8) voir Tableau 1 ci-dessus

[0198] Ces résultats montrent que toutes les compositions conformes à l'invention permettent d'améliorer le compromis de performance que sont l'adhérence sur sol enneigé, la résistance à l'abrasion, la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé. Il est noté que l'utilisation de copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention à des taux inférieurs à 65 pce (C4 et C5) engendre une amélioration supplémentaire de l'adhérence sur sol enneigé et de résistance à l'abrasion au détriment de la résistance au roulement. Par ailleurs, l'utilisation de résine plastifiante présentant une T_g supérieure à 20°C à un taux inférieur à 50 pce (C7) engendre une

amélioration supplémentaire de l'adhérence sur sol enneigé et de résistance à l'abrasion au détriment de l'adhérence sur sol mouillé. Les compositions contenant plus de 65 pce de copolymère à base de butadiène et de styrène conforme à l'invention et plus de 50 pce de résine plastifiante présentant une Tg supérieure à 20°C (C1, C2 et C3) présentent le compromis le meilleur compromis global entre les propriétés d'adhérence sur sol enneigé, de résistance à l'abrasion, de résistance au roulement et d'adhérence sur sol mouillé.

Revendications

- [Revendication 1] Pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base :
- d'une matrice élastomérique comprenant de 25 à 95 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de copolymère à base de butadiène et de styrène présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C , et de 5 à 75 pce de polybutadiène, la matrice élastomérique comprenant moins de 15 pce d'élastomère isoprénique,
 - d'au moins une charge renforçante,
 - de 25 à 100 pce d'au moins une résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C , et
 - d'un système de vulcanisation.
- [Revendication 2] Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le copolymère à base de butadiène et de styrène comprend au sein de sa structure au moins un groupe alcoxysilane lié à l'élastomère par l'atome de silicium, et au moins une fonction comprenant un atome d'azote.
- [Revendication 3] Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel au moins deux, de préférence au moins trois, de préférence au moins quatre, des caractéristiques suivantes sont respectées :
- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
 - la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un groupement espaceur défini comme un radical hydrocarboné aliphatique en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, plus préférentiellement encore le radical hydrocarboné linéaire en C_3 ,
 - le groupe alcoxysilane est un méthoxysilane ou un éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
 - le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
 - le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe al-

coxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,

- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -105°C à -70°C .

[Revendication 4] Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel l'ensemble des caractéristiques suivantes sont respectées :

- la fonction comprenant un atome d'azote est une amine tertiaire, plus particulièrement un groupement diéthylamino- ou diméthylamino-,
- la fonction comprenant un atome d'azote est portée par le groupe alcoxysilane par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné aliphatique linéaire en C_3 ,
- le groupe alcoxysilane est le méthoxysilane ou l'éthoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est un copolymère butadiène-styrène préparé en solution,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène est majoritairement fonctionnalisé en milieu de chaîne par un groupe alcoxysilane lié aux deux branches du copolymère à base de butadiène et de styrène par l'intermédiaire de l'atome de silicium,
- le copolymère à base de butadiène et de styrène présente une température de transition vitreuse comprise entre -95°C et -86°C .

[Revendication 5] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de copolymère à base de butadiène et de styrène, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 65 à 95 pce, et le taux de polybutadiène, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 5 à 35 pce.

[Revendication 6] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'élastomère isoprénique, dans la composition, est

- inférieur à 14 pce, de préférence inférieur à 10 pce, de préférence inférieur à 5 pce.
- [Revendication 7] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le taux total de copolymère à base de butadiène et de styrène et de polybutadiène, dans la composition, est de 100 pce.
- [Revendication 8] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comprend un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un de leurs mélanges.
- [Revendication 9] Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement une charge inorganique renforçante.
- [Revendication 10] Pneumatique selon la revendication 8 ou 9, dans lequel le taux de charge inorganique renforçante dans la composition est compris dans un domaine allant de 80 à 200 pce, de préférence de 90 à 180 pce, de préférence de 100 à 160 pce.
- [Revendication 11] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, dans la composition, est compris entre 50 et 100 pce, de préférence entre 55 et 90 pce.
- [Revendication 12] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine plastifiante présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C est choisie dans le groupe constituée par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, 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 leurs mélanges.
- [Revendication 13] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend en outre optionnellement de 0 à 60 pce, de préférence de 10 à 60 pce, de plastifiant liquide à 23°C.
- [Revendication 14] Pneumatique selon le mode de réalisation la revendication 13, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et leurs mélanges.

[Revendication 15] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la bande de roulement comprend au moins une portion radialement intérieure et une portion radialement extérieure, la composition étant présente dans une portion radialement extérieure de la bande de roulement.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 870996
FR 1907674

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 2017/060395 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 avril 2017 (2017-04-13) * revendications 1,19-21 * * Compositions A, D, E, F; page 61 - page 62 * * tableaux 1-2 * -----	1-15	C08L15/00 C08L9/06 C08C19/22 C08C19/25 C08K3/011 C08K3/013 C08K3/04 B60C1/00 B60C11/00
A	WO 2019/122600 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 27 juin 2019 (2019-06-27) * revendication 1 * * compositions C1, C2, C4-C6; tableau 1 * * page 34, lignes 14-21 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B60C C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 février 2020		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1907674 FA 870996**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-02-2020**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017060395 A1	13-04-2017	CN 108136828 A	08-06-2018
		EP 3359396 A1	15-08-2018
		FR 3042193 A1	14-04-2017
		KR 20180063290 A	11-06-2018
		SG 11201802222X A	27-04-2018
		US 2019077887 A1	14-03-2019
		WO 2017060395 A1	13-04-2017

WO 2019122600 A1	27-06-2019	AUCUN	
