

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 975 998

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

②1 N° d'enregistrement national :

11 54799

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 L 9/06 (2012.01), C 08 L 7/00, 9/00, C 08 K 5/09,
3/36, 3/04, 3/26, B 60 C 1/00

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.06.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.12.12 Bulletin 12/49.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE
MICHELIN Société anonyme — FR et MICHELIN
RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme
— CH.

⑦2 Inventeur(s) : SHIRAIISHI YU et CUSCITO OLIVIA.

⑦3 Titulaire(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHE-
LIN Société anonyme, MICHELIN RECHERCHE ET
TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES
MICHELIN.

⑤4 PNEUMATIQUE POUR VEHICULE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UNE COMPOSITION DE
CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE.

⑤7 Pneumatique pour véhicule dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc thermo-expansible à l'état non vulcanisé, expansée à l'état vulcanisé; à l'état non vulcanisé, ladite composition comporte 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, optionnellement 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique tel qu'un polybutadiène ou du caoutchouc naturel, plus de 50 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone, entre 5 et 25 pce d'un (hydrogéné)carbonate de sodium ou potassium, entre 2 et 15 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C tel que par exemple l'acide citrique, la teneur totale en (hydrogéné)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce. L'utilisation combinée des deux derniers composés, aux taux élevés préconisés, permet de réduire notablement les bruits émis par le pneumatique lors du roulage du véhicule.

FR 2 975 998 - A1



5 **1. DOMAINE DE L'INVENTION**

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

10 Elle est plus particulièrement relative aux pneus dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc mousse, à l'état vulcanisé, destinée à réduire le bruit émis par ces pneus lors du roulage des véhicules.

15 **2. ETAT DE LA TECHNIQUE**

Il est connu (voir par exemple demande de brevet WO 2010/069510) que le bruit émis par un pneu en roulage a pour origine entre autres les vibrations de sa structure consécutives au contact du pneu avec les irrégularités de la chaussée, provoquant également une génération
20 d'ondes acoustiques diverses. Le tout se manifeste finalement sous forme de bruit, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du véhicule. L'amplitude des ces différentes manifestations est tributaire des modes de vibrations propres du pneu mais également de la nature du revêtement sur lequel le véhicule se déplace. La gamme de fréquences correspondant au bruit généré par les pneus s'étend typiquement de 20 à 4 000 Hz environ.

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

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

Le bruit dit "*road noise*" fait plutôt référence au niveau global perçu dans le véhicule et dans une gamme de fréquence allant jusqu'à 2000 Hz. Le bruit dit "de cavité" fait référence à la
40 gêne due à la résonance de la cavité de gonflage de l'enveloppe du pneu.

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

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches une composition de caoutchouc spécifique qui, incorporée à la bande de roulement des pneus, possède des propriétés de barrière au son améliorées dans une plage de fréquence située entre 300 et 2000 Hz, et qui est donc susceptible de contribuer à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage de leurs pneus.

En conséquence, la présente invention concerne un pneu dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

- 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ;
- optionnellement, 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
- entre 5 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogencarbonate de sodium ou potassium ;
- entre 2 et 15 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
- la teneur totale en (hydrogène)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce.

L'invention concerne également un pneu à l'état vulcanisé obtenu après cuisson (vulcanisation) du pneu cru conforme à l'invention tel que décrit ci-dessus.

Les pneus de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, incluant les véhicules 4x4 (à quatre roues motrices) et véhicules SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), des véhicules deux roues (notamment motos) comme des véhicules

industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "poids-lourd" (i.e., métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs).

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

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", on entend un élastomère issu au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Par "élastomère isoprénique", on entend 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.

20 L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

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

Le pneu de l'invention a donc pour caractéristique essentielle que sa bande de roulement à l'état non vulcanisé, tout au moins pour sa portion (partie radialement la plus externe) destinée à entrer directement en contact avec la surface de la route, comporte une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

- 35 - 50 à 100 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) copolymère à base de styrène et de butadiène ;
- optionnellement, 0 à 50 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) autre élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire un ou plusieurs) charge renforçante ;
- 40 - entre 5 et 25 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) carbonate ou hydrogénécarbonate de sodium ou potassium ;

- entre 2 et 15 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
- la teneur totale en (hydrogéo)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce.

5

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

4.1. Copolymère à base de styrène et de butadiène

10 La composition de caoutchouc thermo-expansible a pour première caractéristique essentielle de comporter 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène, c'est-à-dire d'un copolymère d'au moins un monomère styrène et d'au moins un monomère butadiène ; en d'autres termes, ledit copolymère à base de styrène et de butadiène comporte par définition au moins des unités issues de styrène et des unités issues de butadiène.

15

Préférentiellement, le taux dudit copolymère, dans la composition de caoutchouc thermo-expansible, est compris dans un domaine de 50 à 90 pce, plus préférentiellement dans un domaine de 60 à 85 pce.

20 A titre de monomères butadiène conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène. A titre de monomères styrène conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les
25 chlorostyrènes.

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

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

Parmi les copolymères SBIR, on peut citer notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une
40 teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et

50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la
5 partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%.

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

La Tg du copolymère à base de styrène et de butadiène est de préférence supérieure à -40°C,
15 plus préférentiellement supérieure à -35°C, en particulier comprise entre -30°C et +30°C (plus particulièrement comprise dans un domaine de -25°C à +25°C).

La Tg des élastomères ici décrits est mesurée de manière conventionnelle, bien connue de
20 l'homme du métier, sur un élastomère à l'état sec (i.e., sans huile d'extension) et par DSC (par exemple selon ASTM D3418-1999).

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

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

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

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

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

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

20 Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le second élastomère diénique est un mélange de polybutadiène avec un élastomère isoprénique (caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse).

25 Plus préférentiellement, le taux de second élastomère diénique, en particulier de polybutadiène et/ou d'élastomère isoprénique (notamment caoutchouc naturel), est compris dans un domaine de 10 à 50 pce, plus préférentiellement encore dans un domaine de 15 à 40 pce.

30 Aux élastomères diéniques précédemment décrits pourraient être également associés, en quantité minoritaire, des élastomères synthétiques autre que diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

4.2. Charge

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

40 Une telle charge consiste préférentiellement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent

comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (en particulier de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone) est compris entre 50 et 150 pce. Une teneur supérieure à 50 pce est favorable à une bonne tenue mécanique ; au-delà de 150 pce, il existe un risque de rigidité excessive de la composition de caoutchouc. Pour ces raisons, le taux de charge renforçante totale est plus préférentiellement compris dans un domaine de 70 à 120 pce.

10

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

15

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

20

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noir" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneus, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneu ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

25

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO₂). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Degussa, les silices "Zeosil" 1165MP, 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.

30

35

40

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, on utilise comme charge majoritaire une charge inorganique renforçante, en particulier de la silice, à un taux compris dans un domaine de 70 à 120 pce, charge inorganique renforçante à laquelle peut être ajoutée
 5 avantageusement du noir de carbone à un taux minoritaire au plus égal à 15 pce, en particulier compris dans un domaine de 1 à 10 pce.

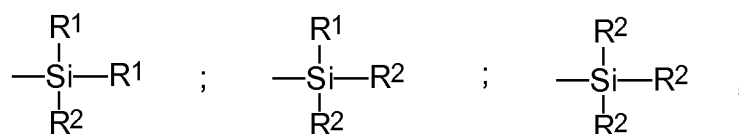
Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à
 10 assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules)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

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

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

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1-C_{18} ou un groupement arylène en C_6-C_{12} ,
 25 plus particulièrement un alkylène en C_1-C_{10} , notamment en C_1-C_4 , en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



30

dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des
 35 groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence un

groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₈ et cycloalkoxyles en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

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

10

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄))silylpropyl, plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

20

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO 2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

25

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

30

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

35

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

40

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

4.3. Agent d'expansion et activateur associé

10

L'invention a pour caractéristique essentielle d'utiliser en combinaison, à des taux particulièrement élevés, un carbonate ou un hydrogénocarbonate de sodium ou de potassium à titre d'agent d'expansion, auquel est associé, à titre d'activateur d'expansion, un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C.

15

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

L'agent d'expansion utilisé conformément à la présente invention est un carbonate ou un hydrogénocarbonate (parfois appelé aussi bicarbonate) de sodium ou de potassium. En d'autres termes, il est choisi dans le groupe constitué par le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de potassium et les mélanges de ces composés (y compris, bien entendu, leurs formes hydratées).

Un tel agent d'expansion a l'avantage de ne dégager que du dioxyde de carbone et de l'eau lors de sa décomposition ; il est donc particulièrement favorable à l'environnement. On utilise particulièrement l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

Le taux de cet agent d'expansion est compris entre 5 et 25, de préférence entre 8 et 20 pce.

Une autre caractéristique essentielle de l'invention est d'ajouter à l'agent d'expansion précédemment décrit un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C.

Le taux de cet acide carboxylique est compris entre 2 et 20 pce, de préférence 2 et 15 pce. En se dispersant de manière homogène dans la composition, lors de sa fusion dans le domaine de température spécifique indiqué ci-dessus, cet acide carboxylique a pour fonction d'activer

chimiquement (i.e., par réaction chimique) l'agent d'expansion qui, lors de sa décomposition thermique, va ainsi libérer beaucoup plus de bulles de gaz (CO_2 et H_2O) que s'il était utilisé seul.

- 5 Tout acide carboxylique présentant une température de fusion comprise entre 60°C et 220°C (donc solide à 23°C), de préférence entre 100°C et 200°C , en particulier entre 120°C et 180°C , est susceptible de convenir. La température de fusion est une constante physique de base bien connue (disponible par exemple dans "*Handbook of Chemistry and Physics*") des composés thermofusibles, organiques ou inorganiques ; elle pourra être contrôlée par toute
10 méthode connue, par exemple par la méthode de Thiele, la méthode du banc de Köfler ou encore par analyse DSC.

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

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

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, combiné ou non au précédent, l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone.
25

Les monoacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne hydrocarbonée, au moins 16 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide palmitique (C_{16}), l'acide stéarique (C_{18}), l'acide nonadécanoïque (C_{19}), l'acide béhénique (C_{20}) et leurs différents mélanges. Les diacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne
30 hydrocarbonée, de 2 à 10 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide oxalique (C_2), l'acide malonique (C_3), l'acide succinique (C_4), l'acide glutarique (C_5), l'acide adipique (C_6), l'acide pimellique (C_7), l'acide subérique (C_8), l'acide azélaïque (C_9), l'acide sébacique (C_{10}) et leurs différents mélanges. A titre de monoacide aromatique, on peut citer par exemple l'acide benzoïque. Les acides comportant des groupes fonctionnels peuvent être des
35 monoacides, diacides ou triacides, du type aliphatiques comme aromatiques ; on peut citer à titre d'exemples l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique ou encore l'acide citrique.

De manière préférentielle, l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide
40 palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide béhénique, l'acide oxalique,

l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces acides.

5

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

10

Une autre caractéristique essentielle de l'invention, pour la réduction visée des bruits de roulement, est que la quantité totale d'agent d'expansion et de son activateur associé soit supérieure à 10 pce, de préférence comprise entre 10 et 40 pce. Cette quantité totale est plus préférentiellement supérieure à 15 pce, en particulier comprise entre 15 et 40 pce.

15

4.4. Additifs divers

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneus, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

20

25

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

30

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

35

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

40

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

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en 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. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneus.

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

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

4.5. Fabrication des compositions

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

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

- incorporer dans un mélangeur, à l'élastomère ou au mélange d'élastomères, au
moins la charge et l'acide carboxylique en malaxant thermomécaniquement le tout,
en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise
20 entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- puis incorporer l'agent d'expansion (carbonate ou hydrogénocarbonate de Na ou
K) au mélange ainsi obtenu et refroidi, en malaxant thermomécaniquement le tout
jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;
- 25 - incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

A titre d'exemple, on introduit au cours de la première phase non-productive, dans un
30 mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les
éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs
divers, à l'exception de l'agent d'expansion et du système de réticulation. Après travail
thermomécanique, tombée et refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors, de
préférence dans cet ordre, l'agent d'expansion, puis le retardateur de vulcanisation (si un tel
35 composé est utilisé), enfin le reste du système de vulcanisation (soufre et accélérateur) à basse
température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout
est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15
min.

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 5 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 8 pce.

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

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

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

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

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 calandree ou extrudée sous la forme d'une bande de roulement thermo-expansible.

A l'état cru (i.e., non vulcanisé) et donc non expansé, la densité ou masse volumique notée D_1 de la composition de caoutchouc thermo-expansible est de préférence comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, plus préférentiellement comprise dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.

5 La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

10 C'est au cours de cette étape de vulcanisation que l'agent d'expansion va libérer une quantité de gaz importante, conduire à la formation de bulles dans la composition de caoutchouc mousse et finalement à son expansion.

15 A l'état cuit (i.e., vulcanisé), la densité notée D_2 de la composition de caoutchouc une fois expansée (i.e., à l'état de caoutchouc mousse) est comprise de préférence entre 0,500 et 1,000 g/cm³, plus préférentiellement comprise dans un domaine de 0,600 à 0,850 g/cm³.

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

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

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

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

30 La composition de caoutchouc thermo-expansible précédemment décrite est avantageusement utilisable dans les bandes de roulement, au moins pour leur portion qui est destinée à entrer directement en contact avec la surface de la route, de pneus pour tout type de véhicule, en particulier dans les pneus pour véhicules tourisme, comme démontré dans les essais qui suivent.

35

Pour les besoins de ces essais, deux compositions de caoutchouc (notées C-0 et C-1) ont été préparées dont la formulation est donnée dans le tableau 1 (taux des différents produits exprimé en pce). La composition C-0 est la composition témoin. La composition C-1 est celle conforme à l'invention, elle comporte en plus l'agent d'expansion (hydrogénocarbonate de

sodium) et l'acide carboxylique (acide citrique) associé, ainsi qu'un retardateur de vulcanisation (CTP).

5 Pour la fabrication de ces compositions, on a procédé de la manière suivante: on a introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve était d'environ 60°C, successivement la charge renforçante, l'élastomère diénique (coupage SBR et BR), l'acide carboxylique pour la composition C-1, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation et de l'agent d'expansion ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) 10 en une étape d'environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 150°C. On a récupéré le mélange ainsi obtenu, on l'a refroidi à 50°C environ puis on a incorporé l'agent d'expansion (hydrogénocarbonate de Na), le retardateur de vulcanisation (CTP), ensuite l'accélérateur sulfénamide et le soufre sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes.

15 Les compositions C-0 et C-1 ainsi préparées ont été ensuite vulcanisées sous presse, et leurs propriétés mesurées avant et après cuisson (voir tableau 2 annexé).

20 Pour une dureté Shore équivalente, la composition de caoutchouc selon l'invention présente après cuisson, une fois à l'état de caoutchouc mousse (i.e., expansée), une densité nettement réduite correspondant à un taux d'expansion volumique particulièrement élevé, d'environ 70%. Une telle capacité d'expansion lui confère des propriétés de barrière au son améliorées, susceptibles de contribuer à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage de leurs pneus.

25

Tableau 1

Composition N°:	C-0	C-1
SBR (1)	70	70
BR (2)	30	30
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	6.4	6.4
noir de carbone (5)	5	5
agent d'expansion (6)	-	16
activateur d'expansion (7)	-	8.5
plastifiant liquide (8)	15	15
résine plastifiante (9)	20	20
DPG (10)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	2	2
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (11)	2	2
soufre	1.2	1.2
accélérateur (12)	1.8	1.8
retardateur (13)	-	1.0

- 5
- (1) SBR avec 26% de motif styrène et 74% de motifs butadiène (21% de -1,4 trans, 21% de -1,4 cis et 58% de -1,2) ; Tg = -25°C ;
- (2) BR avec 0,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 97% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
- (3) silice « Ultrasil 7000 » de la société Degussa, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m²/g);
- (4) agent de couplage TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;
- (5) grade ASTM N234 (société Cabot) ;
- 10 (6) hydrogénocarbonate de sodium (« Cellmic C266 » de la société Sankyo Kasei) ;
- (7) acide citrique (société Kanto Kagaku) ;
- (8) huile MES (« Catenex SNR » de la société Shell)
- (9) résine C5/C9 (« Escorez ECR-373 » de la société Exxon) ;
- (10) diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
- 15 (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys);
- (12) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
- (13) cyclohexyl thiophthalimide (« Vulkanent G » de la société Lanxess).

20

Tableau 2

Composition testée :	C-0	C-1
Dureté Shore A	65	50
Densité avant cuisson du pneu	1.17	1.18
Densité après cuisson du pneu	1.17	0.69
Taux d'expansion volumique (%)	0	70

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Pneu dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :
- 50 à 100 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène ;
 - optionnellement, 0 à 50 pce d'un autre élastomère diénique ;
 - 10 - plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
 - entre 5 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium ;
 - entre 2 et 15 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
 - la teneur totale en (hydrogéné)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à
 - 15 10 pce.
- 2.** Pneu selon la revendication 1, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est choisi dans le groupe constitué par les copolymères styrène-butadiène, les copolymères styrène-butadiène-isoprène et les mélanges de tels copolymères.
- 20
- 3.** Pneu selon la revendication 2, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est un copolymère styrène-butadiène.
- 4.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le copolymère à base
- 25 de styrène et de butadiène présente une température de transition vitreuse qui est supérieure à -40°C, de préférence comprise dans un domaine de -30°C à +30°C.
- 5.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'autre élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de
- 30 synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 6.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est un polybutadiène, ayant de préférence un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 35
- 7.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.
- 8.** Pneu selon la revendication 5, dans lequel l'autre élastomère diénique est un
- 40 polybutadiène utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

- 5 **9.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la charge renforçante comporte une charge inorganique, du noir de carbone ou un mélange de charge inorganique et de noir de carbone.
- 10.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le taux de charge renforçante est compris entre 50 et 150 pce, de préférence compris dans un domaine de 70 à 120 pce.
- 10 **11.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un agent plastifiant liquide à 20°C, à un taux tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide est supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 2,5.
- 15 **12.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le taux de carbonate ou hydrogénocarbonate est compris entre 8 et 20 pce.
- 13.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le taux d'acide carboxylique est compris entre 2 et 15 pce.
- 20 **14.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la teneur totale en (hydrogène)carbonate et acide carboxylique est supérieure à 15 pce, de préférence comprise entre 15 et 40 pce.
- 25 **15.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la température de fusion de l'acide carboxylique est comprise entre 100°C et 200°C, de préférence entre 120 et 180°C.
- 30 **16.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le pKa de l'acide carboxylique est supérieur à 1, de préférence compris entre 2,5 et 12.
- 17.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone.
- 35 **18.** Pneu selon la revendication 17, dans lequel l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide béhénique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -

cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces acides.

5 **19.** Pneu selon la revendication 18, dans lequel l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide citrique, l'acide stéarique et les mélanges de ces acides.

10 **20.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un retardateur de vulcanisation, de préférence à un taux compris entre 0,5 et 10 pce.

15 **21.** Pneu selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc thermo-expansible est comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, de préférence dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.

22. Pneu à l'état vulcanisé, obtenu après cuisson d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

20 **23.** Pneu selon la revendication 22, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc une fois expansée est comprise entre 0,500 et 1,000 g/cm³, de préférence dans un domaine de 0,600 à 0,850 g/cm³.

25 **24.** Pneu selon les revendications 22 ou 23, dans lequel le taux d'expansion volumique de la composition de caoutchouc une fois expansée est compris entre 30 et 150 %, de préférence dans un domaine de 50 à 120 %.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 751812
FR 1154799

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		
Y	EP 2 039 531 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 25 mars 2009 (2009-03-25) * page 3, alinéas 22-23,29 * * tableau 1 * * exemple D; tableau 2 * -----	1-24	C08L9/06 C08L7/00 C08L9/00 C08K5/09 C08K3/36 C08K3/04 C08K3/26 B60C1/00
Y	FR 1 475 141 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 31 mars 1967 (1967-03-31) * page 1, colonne 2, ligne 1-13 * * page 5, colonne 1, ligne 13-27 * * exemples 1,2 * * tableaux 1,2 * -----	1-24	
A	US 2003/119927 A1 (MORI MAKIO [JP] ET AL) 26 juin 2003 (2003-06-26) * page 2, alinéas 9-10,15 * * page 4, alinéas 28,33 * * tableau 1 * -----	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K C08L B60C C08J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		8 février 2012	Denis, Cécile
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		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		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 1154799 FA 751812**

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 **08-02-2012**

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
EP 2039531	A1	25-03-2009	BR PI0804095 A2	19-05-2009
			EP 2039531 A1	25-03-2009
			US 2009071584 A1	19-03-2009

FR 1475141	A	31-03-1967	AUCUN	

US 2003119927	A1	26-06-2003	DE 10258436 A1	18-06-2003
			JP 4056250 B2	05-03-2008
			JP 2003183434 A	03-07-2003
			US 2003119927 A1	26-06-2003
