

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 881 432**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 00917**

⑤① Int Cl⁸ : C 08 L 25/10 (2006.01), B 60 C 1/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 01.02.06.

③⑦ Priorité : 03.02.05 JP 2005027482.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.08.06 Bulletin 06/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BRIDGESTONE CORPORATION — JP.

⑦② Inventeur(s) : ENDO NORIKO.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ET BANDAGE PNEUMATIQUE L'UTILISANT.

⑤⑦ L'invention concerne une composition de caoutchouc comprenant (A) un copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de $3,0 \times 10^5$ à $3,0 \times 10^6$, et (B) 10 à 200 parties en masse, pour 100 parties en masse du copolymère (A), d'un copolymère styrène-butadiène hydrogéné ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de $5,0 \times 10^5$ à $2,0 \times 10^6$, et une teneur en styrène lié de 10 à 70 % en masse, une proportion de 25 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène étant hydrogénée.

Elle concerne également un bandage pneumatique produit en utilisant cette composition comme caoutchouc de bande de roulement.

Application: production d'un bandage pneumatique ayant une tenue de route, une résistance à l'usure et une résistance à la rupture améliorées.

FR 2 881 432 - A1



La présente invention concerne une composition de caoutchouc et un bandage pneumatique utilisant une telle composition de caoutchouc comme caoutchouc pour bande de roulement, et plus particulièrement une composition de caoutchouc apte à l'utilisation comme caoutchouc de bande de roulement pour équilibrer fortement la tenue de route, la résistance à l'usure et les propriétés de résistance à la rupture d'un bandage pneumatique.

Avec le progrès des performances de grande puissance des véhicules récents, il est exigé une bien meilleure tenue de route, en particulier une tenue de route sur une surface routière sèche, comme propriété d'un bandage pneumatique. Par ailleurs, il est important de garantir suffisamment la résistance à l'usure et les propriétés de résistance à la rupture du bandage pneumatique du point de vue de l'efficacité économique et de la sécurité. A cet égard, il a été élaboré diverses techniques pour améliorer la tenue de route du bandage pneumatique. En général, on sait qu'une caractéristique de perte à une température supérieure à la température ambiante ($\tan \delta$) est importante comme indication du développement de la composition de caoutchouc pour la tenue de route du bandage pneumatique. Afin d'améliorer la tenue de route du bandage pneumatique, un moyen efficace consiste à augmenter la perte d'hystérésis à une température supérieure à la température ambiante de la composition de caoutchouc utilisée comme caoutchouc pour bande de roulement du bandage pneumatique.

Comme technique pour augmenter la perte d'hystérésis de la composition de caoutchouc, on connaît un procédé d'utilisation d'un polymère liquide ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de plusieurs dizaines de milliers d'unités (voir les documents JP-A-61-203 145 et JP-A-63-101 440). Cependant, le polymère liquide pose un problème consistant en le fait que, bien que la moyenne en poids du poids moléculaire soit relativement basse, égale à des dizaines de milliers d'unités, la quantité de doubles liaisons ayant une propriété de réticulation est grande et

une partie du polymère liquide est incorporée à un caoutchouc de matrice par réticulation avec la matrice et, en conséquence, la perte d'hystérésis suffisante ne se développe pas.

5 Au contraire, il est proposé un procédé permettant de saturer la double liaison présente dans le polymère liquide par hydrogénation de manière à ne pas l'incorporer à la matrice en raison de la réticulation du polymère liquide pour augmenter la perte d'hystérésis de la composition de
10 caoutchouc. Dans ce cas, il se pose un problème consistant en le fait que, lorsque le taux d'hydrogénation des doubles liaisons dans le polymère liquide devient trop élevé, la compatibilité du polymère hydrogéné avec le caoutchouc de matrice ne peut être garantie et, en conséquence,
15 les propriétés de résistance à la rupture de la composition de caoutchouc diminuent.

En conséquence, un objectif de la présente invention consiste à résoudre les problèmes précités des techniques classiques et à proposer une composition de caoutchouc apte
20 à l'utilisation comme caoutchouc de bande de roulement d'un bandage pneumatique pour améliorer la tenue de route et la résistance à l'usure sans diminuer les propriétés de résistance à la rupture du bandage pneumatique. En outre, un autre objectif de la présente invention consiste à
25 proposer un bandage pneumatique présentant un grand équilibre de tenue de route, de résistance à l'usure et de propriétés de résistance à la rupture en utilisant une telle composition de caoutchouc comme caoutchouc pour bande de roulement.

30 Les inventeurs ont effectué diverses études afin d'atteindre les objectifs précités et ont trouvé que la tenue de route et la résistance à l'usure du bandage pneumatique peuvent être améliorées sans diminuer les propriétés de résistance à la rupture en utilisant, comme
35 caoutchouc de bande de roulement du bandage pneumatique, une composition de caoutchouc comprenant, comme caoutchouc constitutif (A) un copolymère composé vinylique aromatique-

composé diénique conjugué ayant un poids moléculaire spécifié et (B) un copolymère styrène-butadiène convenablement hydrogéné ayant un poids moléculaire et une teneur en styrène lié spécifiés et, en résultat,
5 la présente invention a été menée à bonne fin.

Conformément à la présente invention, il est proposé une composition de caoutchouc comprenant comme caoutchouc constitutif (A) un copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué polymérisé avec un initiateur de
10 polymérisation à base de lithium ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $3,0 \times 10^5$ à $3,0 \times 10^6$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, et (B) 10 à 200 parties en masse, sur la base de 100 parties en masse du copolymère (A), d'un
15 copolymère styrène-butadiène hydrogéné ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $5,0 \times 10^3$ à $2,0 \times 10^5$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, et une teneur en styrène lié de
20 10 à 70 % en masse, dans laquelle une proportion de 25 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène est hydrogénée.

Dans une forme préférable de réalisation de la composition de caoutchouc conforme à la présente invention, le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique
25 conjugué (A) est un copolymère styrène-butadiène. Dans ce cas, la teneur en styrène lié du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) doit être comprise de préférence dans l'intervalle de 20 à 40 % en masse, ce qui permet d'améliorer la résistance à l'usure
30 tout en garantissant les propriétés de résistance à la rupture dans la composition de caoutchouc. En outre, la teneur en liaisons vinyle dans la portion butadiène du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est comprise de préférence dans l'intervalle
35 de 30 à 60 %, ce qui permet d'améliorer suffisamment la tenue de route et la résistance à l'usure du bandage pneumatique car la résistance au dérapage sur chaussée

humide et la résistance à l'usure de la composition de caoutchouc sont grandes.

Dans la composition de caoutchouc conforme à la présente invention, il est préférable qu'une proportion de
5 35 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène du copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) soit hydrogénée. Dans ce cas, la perte d'hystérésis de la composition de caoutchouc est très grande et, en conséquence, la tenue de route du bandage pneumatique peut être fortement améliorée.

10 Dans une autre forme préférable de réalisation de la composition de caoutchouc conforme à la présente invention, la teneur en styrène lié du copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est comprise dans l'intervalle de 10 à 60 % en masse. Dans ce cas, la résistance au dérapage sur
15 chaussée humide et la propriété d'adhérence sur chaussée sèche de la composition de caoutchouc sont grandes et, en conséquence, la tenue de route du bandage pneumatique peut être améliorée suffisamment.

Dans la composition de caoutchouc conforme à la présente invention, il est préférable d'incorporer le
20 copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) en une quantité de 20 à 100 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A). Dans ce cas, la tenue de route et la
25 résistance à l'usure du bandage pneumatique peuvent être suffisamment améliorées tout en garantissant suffisamment la productivité de la composition de caoutchouc.

En outre, la présente invention a pour objet un bandage pneumatique caractérisé par l'utilisation de la
30 composition de caoutchouc précitée comme caoutchouc de bande de roulement.

Conformément à la présente invention, il est possible de proposer une composition de caoutchouc capable
d'améliorer la tenue de route et la résistance à l'usure
35 d'un bandage pneumatique sans diminuer les propriétés de résistance à la rupture en utilisant (A) un copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué

ayant un poids moléculaire spécifié et (B) un copolymère styrène-butadiène convenablement hydrogéné ayant un poids moléculaire et une teneur en styrène lié spécifiés comme caoutchouc constitutif dans un caoutchouc de bande de roulement du bandage pneumatique. En outre, il est possible de proposer un bandage pneumatique présentant un grand équilibre entre la tenue de route, la résistance à l'usure et les propriétés de résistance à la rupture utilisant une telle composition de caoutchouc comme caoutchouc de bande de roulement.

La présente invention est décrite en détail ci-dessous. La composition de caoutchouc de la présente invention comprend comme caoutchouc constitutif (A) un copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué polymérisé avec un initiateur de polymérisation à base de lithium et ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $3,0 \times 10^5$ à $3,0 \times 10^6$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, et (B) 10 à 200 parties en masse, sur la base de 100 parties en masse du copolymère (A), d'un copolymère styrène-butadiène hydrogéné ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $5,0 \times 10^3$ à $2,0 \times 10^5$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, et une teneur en styrène lié de 10 à 70 % en masse, dans laquelle une proportion de 25 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène est hydrogénée.

Puisque la composition de caoutchouc dans la présente invention contient le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de $5,0 \times 10^3$ à $2,0 \times 10^5$ comme caoutchouc constitutif, la perte d'hystérésis à une température supérieure à la température ambiante ($\tan \delta$) est améliorée. En outre, le taux d'hydrogénation des doubles liaisons dans la portion butadiène du copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est compris dans l'intervalle de 25 à 50 %, ce qui fait que la compatibilité avec le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est

excellente. En résultat, la composition de caoutchouc contenant le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) conforme à la présente invention peut maintenir suffisamment les propriétés de résistance à la rupture et
5 présente une excellente résistance à l'usure. En conséquence, en utilisant la composition de caoutchouc de la présente invention comme caoutchouc de bande de roulement d'un bandage pneumatique, il est possible d'améliorer la tenue de route et la résistance à l'usure
10 (efficacité économique) du bandage pneumatique tout en maintenant les propriétés de résistance à la rupture (sécurité). En outre, la composition de caoutchouc de la présente invention peut être appliquée de préférence à des courroies ou à divers articles industriels en caoutchouc.

15 Comme caoutchouc constitutif dans la composition de caoutchouc de la présente invention, le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) et le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) sont essentiels et, en outre, du caoutchouc naturel (NR) et/ou un autre
20 caoutchouc synthétique peuvent être incorporés. Comme autre caoutchouc synthétique, il est possible de mentionner le caoutchouc polyisoprène (IR), le caoutchouc polybutadiène (BR), le caoutchouc butyle (IIR), un copolymère éthylène-propylène, un caoutchouc copolymère styrène-butadiène (SBR)
25 autre que le copolymère (A) et des caoutchoucs similaires. En outre, un caoutchouc obtenu en modifiant une partie du caoutchouc constitutif avec un agent de modification polyfonctionnel tel que le tétrachlorure d'étain ou un agent similaire ayant une structure ramifiée peut être
30 incorporé. Dans ce cas, la quantité de caoutchouc autre que le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) et le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B), ne doit de préférence pas être supérieure à 60 % en masse du caoutchouc constitutif total.

35 Le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) utilisé dans la composition de caoutchouc de la présente invention doit avoir une moyenne

en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $3,0 \times 10^5$ à $3,0 \times 10^6$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, plus avantageusement de $7,0 \times 10^5$ à $2,5 \times 10^6$. Lorsque la moyenne en poids du poids
5 moléculaire, convertie en polystyrène, du copolymère (A) est inférieure à $3,0 \times 10^5$, les propriétés de résistance à la rupture de la composition de caoutchouc diminuent tandis que, lorsqu'elle est supérieure à $3,0 \times 10^6$, la viscosité de la solution de polymère est trop forte et la
10 productivité diminue.

Le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est produit en copolymérisant un composé vinylique aromatique et un composé diénique conjugué avec un initiateur de polymérisation à base de
15 lithium. Comme composé vinylique aromatique, il est possible de mentionner le styrène, l' α -méthylstyrène, le 1-vinylnaphtalène, le 3-vinyltoluène, l'éthylvinylbenzène, le divinylbenzène, le 4-cyclohexylstyrène, le 2,4,6-triméthylstyrène et des composés similaires.
20 Ces composés vinyliques aromatiques peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'une association de deux ou plus de deux. Comme composé diénique conjugué, il est possible de mentionner le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 2,3-diméthylbutadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène,
25 le 1,3-hexadiène et des composés similaires. Ces composés diéniques conjugués peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'une association de deux ou plus de deux. Le styrène est particulièrement préférable parmi les composés vinyliques aromatiques, et le 1,3-butadiène est
30 particulièrement préférable parmi les composés diéniques conjugués. En conséquence, un copolymère styrène-butadiène (SBR) est particulièrement préférable comme copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A).

Lorsque le composé vinylique aromatique servant de
35 matière de départ du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est le styrène, le copolymère (A) doit de préférence avoir une teneur en

styrène lié de 20 à 40 % en masse. Lorsque la teneur en styrène lié du copolymère (A) est inférieure à 20 % en masse, les propriétés de résistance à la rupture de la composition de caoutchouc diminuent tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 40 % en masse, la résistance à l'usure de la composition de caoutchouc diminue.

Lorsque le composé diénique conjugué servant de matière de départ du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est le 1,3-butadiène, le copolymère (A) doit avoir de préférence une teneur en liaisons vinyle dans la portion butadiène de 30 à 60 %. Lorsque la teneur en liaisons vinyle dans la portion butadiène du copolymère (A) est inférieure à 30 %, la résistance au dérapage sur chaussée humide de la composition de caoutchouc est insuffisante et la tenue de route du bandage pneumatique ne peut être améliorée suffisamment tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 60 %, la résistance à l'usure du bandage pneumatique diminue.

D'autre part, le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) utilisé dans la composition de caoutchouc de la présente invention doit avoir une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $5,0 \times 10^3$ à $2,0 \times 10^5$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel. Lorsque la moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, du copolymère (B) est inférieure à $5,0 \times 10^3$, les propriétés de résistance à la rupture, la résistance à l'usure, la résistance au dérapage sur chaussée humide et la propriété d'adhérence sur chaussée sèche de la composition de caoutchouc sont insuffisantes et, en conséquence, les propriétés de résistance à la rupture, la résistance à l'usure et la tenue de route du bandage pneumatique ne peuvent être fortement équilibrées tandis que lorsqu'elle est supérieure à $2,0 \times 10^5$, la résistance au dérapage sur chaussée humide et la propriété d'adhérence sur chaussée sèche de la composition de caoutchouc sont insuffisantes et, en conséquence, la tenue de route du bandage pneumatique ne peut être

améliorée.

En outre, le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) doit avoir une teneur en styrène lié de 10 à 70 % en masse, plus avantageusement de 10 à 60 % en masse.

5 Lorsque la teneur en styrène lié du copolymère (B) est inférieure à 10 % en masse, la résistance au dérapage sur chaussée humide et la propriété d'adhérence sur chaussée sèche de la composition de caoutchouc sont insuffisantes et, en conséquence, la tenue de route du bandage

10 pneumatique ne peut être améliorée tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 70 % en masse, le copolymère est transformé en une résine et la composition de caoutchouc devient rigide, ce qui diminue la résistance au dérapage sur chaussée humide et la propriété d'adhérence sur

15 chaussée sèche et, en conséquence, la tenue de route du bandage pneumatique ne peut être améliorée.

En outre, dans le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B), il est nécessaire qu'une proportion de 25 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène soit

20 hydrogénée. Lorsque le taux d'hydrogénation des doubles liaisons dans la portion butadiène du copolymère (B) est inférieur à 25 %, la plage d'amélioration de la perte d'hystérésis dans la composition de caoutchouc est faible et la tenue de route du bandage pneumatique ne peut être

25 améliorée, tandis que, lorsqu'il est supérieur à 50 %, la compatibilité avec le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) diminue et les propriétés de résistance à la rupture de la composition de caoutchouc diminuent. Du point de vue de l'amélioration

30 suffisante de la perte d'hystérésis de la composition de caoutchouc, le taux d'hydrogénation des doubles liaisons dans la portion butadiène du copolymère (B) doit être compris de préférence dans l'intervalle de 35 à 50 %.

Dans la composition de caoutchouc de la présente

35 invention, le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est incorporé en une quantité de 10 à 200 parties en masse, de préférence de 20 à 100 parties en masse sur la base de

100 parties en masse du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A). Lorsque la quantité du copolymère (B) incorporée, sur la base de 100 parties en masse du copolymère (A), est inférieure à 5 10 parties en masse, la tenue de route et la résistance à l'usure du bandage pneumatique ne peuvent être améliorées suffisamment tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 200 parties en masse, la viscosité Mooney de la composition de caoutchouc est trop faible et la productivité devient 10 médiocre.

Le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est obtenu, par exemple, en copolymérisant le copolymère composé vinylique aromatique précité et le composé diénique conjugué précité dans un 15 solvant hydrocarboné en présence d'un éther ou d'une amine tertiaire avec un initiateur de polymérisation à base de lithium par polymérisation anionique. Le solvant hydrocarboné n'est pas particulièrement limité mais comprend des hydrocarbures alicycliques tels que le 20 cyclohexane, le méthylcyclopentane, le cyclo-octane et des solvants similaires ; des hydrocarbures aliphatiques tels que le propane, le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le décane et des solvants similaires ; et des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, 25 l'éthylbenzène et des solvants similaires. Ces hydrocarbures peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'une association de deux ou plus de deux. Parmi ces hydrocarbures, les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures alicycliques sont préférables.

30 Comme initiateur de polymérisation à base de lithium, un composé organique de lithium est préférable. Comme composé organique de lithium, on peut mentionner un alkyllithium tel l'éthyllithium, le propyllithium, le n-butyllithium, le sec.-butyllithium, le tertiobutyl- 35 lithium ou un composé similaire ; un aryllithium tel que le phényllithium, le tolyllithium ou un composé similaire ; un alcényllithium tel que le vinyllithium, le propényllithium

ou un composé similaire ; un alkylène-dilithium tel que le tétraméthylènedilithium, le pentaméthylènedilithium, l'hexaméthylènedilithium, le décaméthylènedilithium ou un composé similaire ; un arylènedilithium tel que le 1,3-dilithiobenzène, le 1,4-dilithiobenzène ou un composé similaire ; le 1,3,5-trilithiocyclohexane, le 1,2,5-trilithionaphtalène, le 1,3,5,8-tétralithiodécane, le 1,2,3,5-tétralithio-4-hexylantracène ou un composé similaire. Parmi ceux-ci, le n-butyllithium, le sec.-butyllithium, le tertibutyllithium et le tétraméthylènedilithium sont préférables, et le n-butyllithium est particulièrement préférable. La quantité d'initiateur de polymérisation à base de lithium utilisée est déterminée en fonction de la vitesse de polymérisation lors de la conduite de la réaction et du poids moléculaire du copolymère à produire, et est habituellement comprise dans l'intervalle de 0,02 à 5 mg, de préférence de 0,05 à 2 mg d'atomes de lithium pour 100 g de monomère.

La réaction de polymérisation pour la formation du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) peut être conduite avec un système de polymérisation discontinue ou un système de polymérisation continue. Dans la réaction de polymérisation, la température de polymérisation doit être comprise de préférence dans l'intervalle de 0 à 130°C. En outre, la réaction de polymérisation peut être conduite par n'importe laquelle des polymérisations consistant en la polymérisation isotherme, la polymérisation avec élévation de température et la polymérisation adiabatique. Dans la polymérisation, un allène tel que le 1,2-butadiène ou un composé similaire peut être ajouté pour empêcher la formation d'un gel dans un récipient de réaction.

Par ailleurs, le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est obtenu en utilisant du styrène et du 1,3-butadiène comme matières de départ et en hydrogénant un copolymère styrène-butadiène synthétisé de la même manière que le copolymère (A) en présence d'un catalyseur

d'hydrogénation de la manière habituelle. Cela signifie que ce copolymère est obtenu en hydrogénant le copolymère styrène-butadiène synthétisé sous une pression d'hydrogène de 0,1 à 10 MPa avec un catalyseur choisi entre un catalyseur d'hydrogénation tel qu'un carboxylate organique de nickel, un carboxylate organique de cobalt et un composé organométallique des groupes 1 à 3 ; un catalyseur à base de nickel, platine, palladium, ruthénium ou rhodium métallique porté par un support en carbone, silice, terre de diatomées, etc. ; et un complexe de cobalt, de nickel, de rhodium, de ruthénium ou d'un élément similaire.

Dans la composition de caoutchouc de la présente invention, il est préférable d'incorporer une charge de renforcement. La charge n'est pas particulièrement limitée, mais la silice et/ou le noir de carbone sont préférables.

La silice n'est pas particulièrement limitée, mais comprend, par exemple, la silice produite par le procédé par voie humide (hydrate silicique), la silice produite par le procédé par voie sèche (acide silicique anhydre), le silicate de calcium, le silicate d'aluminium et des silices similaires. Parmi celles-ci, la silice produite par le procédé par voie humide est préférable en raison de l'excellent effet d'amélioration des propriétés de résistance à la rupture et de l'excellent effet d'établissement simultané de propriété d'adhérence sur chaussée humide et de faible résistance au roulement. En outre, seule de la silice peut être incorporée comme charge à la composition de caoutchouc de la présente invention. Dans ce cas, la quantité de silice incorporée est comprise dans l'intervalle de 10 à 250 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif et est comprise de préférence dans l'intervalle de 20 à 150 parties en masse du point de vue de la propriété de renforcement et de l'effet d'amélioration des propriétés. Lorsque la quantité de silice est inférieure à 10 parties en masse, sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif, les propriétés de résistance à la

rupture et des propriétés similaires sont insuffisantes tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 250 parties en masse, l'aptitude au traitement de la composition de caoutchouc diminue.

5 Dans le cas de l'utilisation de silice comme charge dans la composition de caoutchouc de la présente invention, il est préférable d'ajouter simultanément un agent de couplage du type silane lors du mélange de la silice pour améliorer davantage la propriété de renforcement. Comme
10 agent de couplage du type silane, il est possible de mentionner le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyle), le trisulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyle), le disulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyle), le tétrasulfure de bis(2-triéthoxysilyléthyle), le tétrasulfure de bis(3-triméthoxysilylpropyle),
15 le tétrasulfure de bis(2-triméthoxysilyléthyle), le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, le 2-mercaptoéthyltriméthoxysilane, le 2-mercaptoéthyltriéthoxysilane, le tétrasulfure de 3-triméthoxysilylpropyl-N,N-diméthylthiocarbamoyle, le tétrasulfure de 3-triéthoxysilylpropyl-N,N-diméthylthiocarbamoyle, le tétrasulfure de 2-triéthoxysilyléthyl-N,N-diméthylthiocarbamoyle, le tétrasulfure de 3-triméthoxysilylpropylbenzothiazole, le tétrasulfure de 3-triéthoxysilylpropylbenzothiazole, le monosulfure de
25 3-triéthoxysilylpropylméthacrylate, le monosulfure de 3-triméthoxysilylpropylméthacrylate, le tétrasulfure de bis(3-diéthoxyméthylsilylpropyle), le 3-mercaptopropyl-diméthoxyméthylsilylpropyl-N,N-diméthylthiocarbamoyle, le tétrasulfure de diméthoxyméthylsilylpropylbenzothiazole et des agents
30 similaires. Parmi ceux-ci, le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyle) et le tétrasulfure de 3-triméthoxysilylpropylbenzothiazole sont préférables du point de vue de l'effet d'amélioration de la propriété de renforcement.
35 Ces agents de couplage du type silane peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'une association de deux ou plus de deux.

Par ailleurs, le noir de carbone n'est pas particulièrement limité et comprend les qualités FEF, SRF, HAF, ISAF, SAF et des qualités similaires. En outre, le noir de carbone doit de préférence avoir une adsorption d'iode (IA) non inférieure à 60 mg/g et une absorption de phtalate de dibutyle (DBP) non inférieure à 80 ml/100 g. L'incorporation de noir de carbone permet d'améliorer les diverses propriétés de la composition de caoutchouc. En rapport avec l'amélioration de la résistance à l'usure, les qualités HAF, ISAF et SAF sont plus avantageuses. En outre, seul le noir de carbone peut être incorporé comme charge à la composition de caoutchouc de la présente invention. Dans ce cas, la quantité de noir de carbone incorporée est comprise dans l'intervalle de 10 à 250 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif et est comprise de préférence dans l'intervalle de 20 à 150 parties en masse du point de vue de l'efficacité de l'amélioration de la propriété de renforcement et de diverses propriétés. Lorsque la quantité de noir de carbone est inférieure à 10 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif, les propriétés de résistance à la rupture et des propriétés similaires sont insuffisantes tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 250 parties en masse, l'aptitude au traitement de la composition de caoutchouc diminue.

Dans la composition de caoutchouc de la présente invention, il est possible d'utiliser un système de réticulation général pour le caoutchouc. Il est préférable d'utiliser une association d'un agent de réticulation et d'un accélérateur de vulcanisation. Comme agent de réticulation, on peut mentionner le soufre et des agents similaires. La quantité d'agent de réticulation utilisée est comprise avantageusement dans l'intervalle de 0,1 à 10 parties en masse, plus avantageusement de 1 à 5 parties en masse, comme teneur en soufre sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif. Lorsque la quantité d'agent de réticulation est inférieure à 0,1 partie en

masse en tant que teneur en soufre sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif, la résistance à la rupture, la résistance à l'usure et la faible accumulation de chaleur du caoutchouc vulcanisé
5 diminuent tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 10 parties en masse, l'élasticité caoutchouteuse est perdue.

Par ailleurs, l'accélérateur de vulcanisation n'est pas particulièrement limité et comprend des accélérateurs
10 de vulcanisation du type thiazole tels que le 2-mercaptobenzothiazole (M), le sulfure de dibenzothiazyle (DM), le N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide (CZ), le N-tertiobutyl-2-benzothiazolylsulfénamide (NS) et des accélérateurs similaires ; et des accélérateurs de
15 vulcanisation du type guanidine tels que la diphénylguanidine (DPG) et des accélérateurs similaires. La quantité d'accélérateur de vulcanisation utilisée est comprise avantagement dans l'intervalle de 0,1 à 5 parties en masse, plus avantagement de 0,2 à 3 parties
20 en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif. Ces accélérateurs de vulcanisation peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'une association de deux ou plus de deux.

Dans la composition de caoutchouc de la présente
25 invention, il est possible d'utiliser une huile plastifiante ou un agent similaire comme agent ramollissant. Comme huile plastifiante, il est possible de mentionner une huile paraffinique, une huile naphthénique, une huile aromatique et des huiles similaires. Parmi
30 celles-ci, l'huile aromatique est préférable du point de vue de la résistance à la traction et de la résistance à l'usure, et l'huile naphthénique et l'huile paraffinique sont préférables du point de vue de la perte d'hystérésis et des propriétés aux basses températures. La quantité
35 d'huile plastifiante utilisée est comprise de préférence dans l'intervalle de 0 à 100 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif. Lorsque

la quantité d'huile plastifiante est supérieure à 100 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du caoutchouc constitutif, il existe une tendance à la détérioration de la résistance à la traction et de la
5 faible accumulation de chaleur du caoutchouc vulcanisé.

Dans la composition de caoutchouc de la présente invention, des additifs habituellement utilisés dans l'industrie du caoutchouc tels qu'un antioxydant, l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, un antiozonant et des additifs
10 similaires peuvent être choisis et incorporés convenablement dans le cadre de la présente invention, en plus du caoutchouc constitutif précité, de la charge, de l'agent de couplage du type silane, de l'agent de réticulation, de l'accélérateur de vulcanisation et de
15 l'agent ramollissant.

La composition de caoutchouc de la présente invention est obtenue par broyage à travers un broyeur tel que des rouleaux, un mélangeur interne ou un appareil similaire, et est façonnée et vulcanisée, cette composition pouvant
20 être utilisée non seulement dans des applications concernant les bandages pneumatiques telles que le caoutchouc pour bande de roulement, la sous-couche de bande de roulement, la carcasse, les flancs, le talon, etc., mais également dans d'autres applications telles que des
25 éléments en caoutchouc isolant les vibrations, des courroies, des tuyaux souples et d'autres articles industriels. En particulier, elle convient comme caoutchouc de bande de roulement d'un bandage de pneumatique.

Le bandage pneumatique conforme à la présente
30 invention est caractérisé par l'utilisation de la composition de caoutchouc précitée comme caoutchouc de bande de roulement. Ce bandage pneumatique a des propriétés de résistance à la rupture suffisantes et d'excellentes propriétés de tenue de route et de résistance à l'usure car
35 la composition de caoutchouc précitée ayant une perte d'hystérésis ($\tan \delta$) élevée, une bonne résistance à l'usure et des propriétés de résistance à la rupture suffisantes

est utilisée comme caoutchouc de bande de roulement. En outre, le bandage pneumatique de la présente invention n'est pas particulièrement limité, sauf que la composition de caoutchouc précitée est utilisée dans le caoutchouc de
5 bande de roulement, et il peut être produit de la manière habituelle. En outre, comme gaz remplissant le bandage pneumatique, il est possible d'utiliser l'air ordinaire ou de l'air ayant une pression partielle d'oxygène ajustée, mais également un gaz inerte tel que l'azote, l'argon,
10 l'hélium ou un gaz similaire.

Les exemples suivants sont présentés à titre d'illustration de la présente invention et ne doivent pas être considérés comme étant des limitations de l'invention.

Les copolymères (B-1) à (B-4) sont synthétisés par le
15 procédé suivant, et la teneur en styrène lié et la teneur en liaisons vinyle, la moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, et le taux d'hydrogénation des copolymères résultants sont mesurés par les méthodes suivantes.

20 (1) Teneur en styrène lié

La teneur en styrène lié du copolymère synthétisé est calculée d'après le rapport entier du spectre de ^1H -RMN.

(2) Teneur en liaisons vinyle

La teneur en liaisons vinyle dans la portion butadiène
25 du copolymère synthétisé est analysée par spectroscopie infrarouge.

(3) Moyenne en poids du poids moléculaire (Mw), convertie en polystyrène

La moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en
30 polystyrène, du copolymère synthétisé est mesurée par CPG. Dans ce cas, l'appareil de CPG est un appareil de CPG modèle 244 produit par Waters Corporation et le détecteur est un réfractomètre différentiel, et la colonne est une colonne GMH-3, GMH-6 ou G6000H-6 produite par Toso Co.,
35 Ltd. et du tétrahydrofurane est utilisé comme phase mobile. En outre, un polymère de styrène monodispersé et produit par Waters Corporation est utilisé comme substance

de référence. La relation entre le poids moléculaire d'un pic du polymère de styrène monodispersé par CPG et le nombre de coups de CPG est mesurée préalablement pour préparer une courbe d'étalonnage afin de déterminer le poids moléculaire converti en polystyrène du copolymère (B).

(4) Taux d'hydrogénation

Le taux d'hydrogénation dans la portion butadiène du copolymère synthétisé est calculé d'après une diminution du spectre de ^1H -RMN dans la partie de liaison insaturée à 100 MHz, mesurée à une concentration de 15 % en masse en utilisant du tétrachlorure de carbone comme solvant.

<Synthèse du copolymère B-1>

3000 g de cyclohexane, 12 g de tétrahydrofuranne (THF), 180 g de 1,3-butadiène et 120 g de styrène sont introduits dans un autoclave de 5 l purgé suffisamment avec de l'azote et muni de pales d'agitation et la température à l'intérieur de l'autoclave est ajustée à 21°C. Puis une quantité de 1,50 g de n-butyllithium est ajoutée pour effectuer la polymérisation dans des conditions d'élévation de température pendant 60 min. Après confirmation que la conversion des monomères est égale à 99 %, 4,68 g de chlorure de tributylsilyle sont ajoutés pour interrompre la polymérisation, puis une solution de catalyseur constituée de naphatéate de nickel:triéthylaluminium:butadiène dans le rapport 1:3:3 (rapport molaire) préparée préalablement dans un autre récipient est ajoutée en un rapport de 1 mole de nickel pour 1000 moles de portion butadiène du copolymère. Puis de l'hydrogène est introduit dans le système réactionnel sous une pression d'hydrogène de 3 MPa pour conduire la réaction à 80°C. Les valeurs analytiques sont indiquées sur le tableau 1.

<Synthèse des copolymères (B-2) à (B-4)>

Les copolymères (B-2) à (B-4) sont synthétisés de la même manière que le copolymère (B-1), sauf que le rapport d'introduction des monomères, la quantité de catalyseur, la pression d'hydrogène et des paramètres similaires sont

modifiés. Les valeurs analytiques sont indiquées sur le tableau 1.

Tableau 1

5

Copolymère (B)	Teneur en styrène lié (% en masse)	Teneur en liaisons vinyle (%)	Moyenne en poids du poids moléculaire	Taux d'hydrogénation (%)
(B-1)	40	40	15×10^3	30
(B-2)	25	60	10×10^3	45
(B-3)	40	40	15×10^3	0
(B-4)	40	40	15×10^3	85

Puis chacun des copolymères (B-1) à (B-4) est utilisé pour préparer une composition de caoutchouc ayant une formulation indiquée sur le tableau 2 de la manière habituelle, et la résistance à la rupture, la tenue de route et la résistance à l'usure de la composition de caoutchouc résultante sont évaluées par les méthodes suivantes. Les résultats sont présentés sur les tableaux 3 et 4.

15 (5) Résistance à la rupture

Un essai de traction est effectué suivant la norme JIS K6301-1995 pour mesurer la résistance à la traction (T_b) d'une composition de caoutchouc vulcanisée, qui est représentée par un indice sur la base d'une valeur de l'exemple comparatif 1 égale à 100 sur le tableau 3 et d'une valeur de l'exemple comparatif 5 égale à 100 sur le tableau 4, respectivement. Plus la valeur de l'indice est grande, meilleure est la résistance à la rupture.

(6) Tenue de route

25 En utilisant un spectromètre mécanique produit par Rheometrics Corporation, la valeur de $\tan \delta$ est mesurée à une tension de cisaillement de 5 %, une température de 60°C, une fréquence de 15 Hz, cette valeur étant représentée par un indice sur la base d'une valeur de l'exemple comparatif 1 égale à 100 sur le tableau 3 et d'une valeur de l'exemple comparatif 5 égale à 100 sur le

tableau 4, respectivement. Plus la valeur de l'indice est grande, plus la perte d'hystérésis est grande et meilleure est la tenue de route.

(7) Résistance à l'usure

5 Le degré d'usure est mesuré à température ambiante et à un taux de patinage de 60 % en utilisant un appareil d'essai d'abrasion Lambourn, cette valeur étant représentée par un indice sur la base d'une valeur de l'exemple comparatif 1 égale à 100 sur le tableau 3 et d'une valeur
10 de l'exemple comparatif 5 égale à 100 sur le tableau 4, respectivement. Plus la valeur de l'indice est grande, plus le degré d'usure est réduit et meilleure est la résistance à l'usure.

15 Tableau 2

	Quantité incorporée (parties en masse)
SBR *1	100
Noir de carbone *2	65
Acide stéarique	2
Oxyde de zinc	3
Antioxydant *3	1
Accélérateur de vulcanisation D *4	0,4
Accélérateur de vulcanisation NS *5	1
Soufre	1,75
Additif *6	30

*1 : Le SBR(A) [produit par JSR Corporation, SBR 1500, teneur en styrène lié = 23,5 % en masse, teneur en liaisons vinyle = 18 %, moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène = 450×10^3] ou le SBR(B) [SBR synthétisé par polymérisation en solution, teneur en styrène lié = 38 % en masse, teneur en liaisons vinyle = 35 %, moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène = 400×10^3] est utilisé. Le type de SBR
20 utilisé est indiqué sur les tableaux 3 et 4.

*2 : ISAF, produit par Tokai Carbon Co., Ltd. Seast 3H

*3 : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, produite par Ouchi Shinko Kagaku Kogyo Co., Ltd. "Noclac 6C"

*4 : 1,3-diphénylguanidine, produite par Ouchi Shinko Kagaku Kogyo Co., Ltd. "Nocceler D"

*5 : N-tertiobutyl-2-benzothiazolylsulfénamide, produit par Ouchi Shinko Kagaku Kogyo Co., Ltd. "Nocceler NS"

*6 : Les types d'additifs utilisés sont indiqués sur les tableaux 3 et 4.

10

Tableau 3

		Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3	Exemple comparatif 4	Exemple 1	Exemple 2
SBR utilisé *1	-	SBR(A)	SBR(A)	SBR(A)	SBR(A)	SBR(A)	SBR(A)
Additif utilisé *6	-	Aucun	Huile aromatique	Copolymère (B-3)	Copolymère (B-4)	Copolymère (B-1)	Copolymère (B-2)
Résistance à la rupture	Indice	100	85	101	90	100	104
Tenue de route	Indice	100	110	118	128	127	130
Résistance à l'usure	Indice	100	80	102	98	105	107

Tableau 4

15

		Exemple comparatif 5	Exemple comparatif 6	Exemple comparatif 7	Exemple comparatif 8	Exemple 3	Exemple 4
SBR utilisé *1		SBR(B)	SBR(B)	SBR(B)	SBR(B)	SBR(B)	SBR(B)
Additif utilisé *6		Aucun	Huile aromatique	Copolymère (B-3)	Copolymère (B-4)	Copolymère (B-1)	Copolymère (B-2)
Résistance à la rupture	Indice	100	90	110	87	110	107
Tenue de route	Indice	100	107	112	124	125	128
Résistance à l'usure	Indice	100	93	107	90	108	105

Comme permettent de le constater les résultats des tableaux 3 et 4, la tenue de route et la résistance à l'usure peuvent être améliorées sans diminution de la

résistance à la rupture de la composition de caoutchouc en incorporant le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) ayant le poids moléculaire et la teneur en styrène lié définis dans la présente invention et un taux
5 d'hydrogénation des doubles liaisons dans la portion butadiène de 25 à 50 %.

Comme permettent de le constater les résultats des exemples comparatifs 2 et 6, l'addition de l'huile aromatique permet d'améliorer la tenue de route de la
10 composition de caoutchouc, mais diminue fortement la résistance à la rupture et la résistance à l'usure. En outre, comme permettent de le constater les résultats des exemples comparatifs 3 et 7, lorsque le copolymère styrène-butadiène présentant les valeurs désirées de poids
15 moléculaire et de teneur en styrène lié définies dans la présente invention, mais qui n'est pas hydrogéné dans la portion butadiène, est utilisé, la tenue de route de la composition de caoutchouc peut être améliorée, mais la plage d'amélioration de la tenue de route est
20 considérablement inférieure à celle des exemples. En outre, comme permettent de le constater les résultats des exemples comparatifs 4 et 8, lorsque le copolymère styrène-butadiène hydrogéné présentant de manière satisfaisante les valeurs de poids moléculaire et de teneur en styrène lié mais ayant
25 un taux d'hydrogénation extrêmement élevé des doubles liaisons dans la portion butadiène est utilisé, la compatibilité entre le caoutchouc de matrice et le SBR hydrogéné est médiocre et la résistance à la rupture et la résistance à l'usure de la composition de caoutchouc sont
30 diminuées.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, et nullement limitatif, et que de nombreuses formes de réalisation peuvent y être rapportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc, caractérisée en ce qu'elle comprend comme caoutchouc constitutif (A) un copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique
5 conjugué polymérisé avec un initiateur de polymérisation à base de lithium et ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $3,0 \times 10^5$ à $3,0 \times 10^6$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel et (B) 10 à 200 parties en masse, sur la base de
10 100 parties en masse du copolymère (A), d'un copolymère styrène-butadiène hydrogéné ayant une moyenne en poids du poids moléculaire, convertie en polystyrène, de $5,0 \times 10^3$ à $2,0 \times 10^5$, mesurée par chromatographie de perméation sur gel, et une teneur en styrène lié de 10 à 70 % en masse,
15 dans lequel une proportion de 25 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène est hydrogénée.

2. Composition de caoutchouc suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A)
20 est un copolymère styrène-butadiène.

3. Composition de caoutchouc suivant la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en styrène lié du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A) est comprise dans
25 l'intervalle de 20 à 40 % en masse.

4. Composition de caoutchouc suivant la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur en liaisons vinyle dans la portion butadiène du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A)
30 est comprise dans l'intervalle de 30 à 60 %.

5. Composition de caoutchouc suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'une proportion de 35 à 50 % des doubles liaisons dans la portion butadiène du copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est hydrogénée.

35 6. Composition de caoutchouc suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur en styrène lié du copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B)

est comprise dans l'intervalle de 10 à 60 % en masse.

7. Composition de caoutchouc suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère styrène-butadiène hydrogéné (B) est incorporé en une
5 quantité de 20 à 100 parties en masse sur la base de 100 parties en masse du copolymère composé vinylique aromatique-composé diénique conjugué (A).

8. Bandage pneumatique, caractérisé en ce qu'on utilise comme caoutchouc de bande de roulement une
10 composition de caoutchouc suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.