

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/069567 A1

(43) Date de la publication internationale
31 mai 2012 (31.05.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/00 (2006.01) **B60C 1/00** (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/070896

(22) Date de dépôt international :
24 novembre 2011 (24.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1059810 26 novembre 2010 (26.11.2010) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LESAGE, Pierre** [FR/FR]; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **LABRUNIE, Philippe** [FR/FR]; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **VASSEUR, Didier** [FR/FR]; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

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

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : TYRE TREAD

(54) Titre : BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

(57) Abstract : A tyre with improved grip on wet ground, the tread of which comprises a rubber composition comprising at least (parts by weight per hundred parts of elastomer): - 20 to 100 phr of a first diene elastomer bearing at least one SiOR function, R being hydrogen or a hydrocarbon-based radical; - optionally, 0 to 80 phr of a second diene elastomer; - 100 to 160 phr of a reinforcing inorganic filler; - and a plasticizing system comprising: - in an amount A of between 5 and 60 phr, a hydrocarbon-based resin which has a Tg above 20°C; - and in an amount B of between 5 and 60 phr, a liquid plasticizer; - it being understood that the total amount A + B is greater than 45 phr.

(57) Abrégé : Pneumatique à adhérence améliorée sur sol mouillé, dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc comprenant au moins (parties en poids pour cent parties d'élastomère): - 20 à 100 pce d'un premier élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné; - optionnellement 0 à 80 pce d'un deuxième élastomère diénique; - 100 à 160 pce d'une charge inorganique renforçante; - un système plastifiant comprenant : - selon un taux A compris entre 5 et 60 pce, une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C; - selon un taux B compris entre 5 et 60 pce, un agent plastifiant liquide; - étant entendu que le taux total A+B est supérieur à 45 pce.



WO 2012/069567 A1

BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

Le domaine de l'invention est celui des compositions de caoutchouc pour pneumatiques, plus précisément des compositions de caoutchouc pour bande de roulement.

5

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

10

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

15

L'amélioration des propriétés d'adhérence, en particulier sur sol mouillé, reste cependant une préoccupation constante des concepteurs de pneumatiques.

Poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont découvert de façon inattendue que l'utilisation combinée de certains élastomères diéniques fonctionnels, d'une charge inorganique renforçante et d'un système plastifiant spécifique, permettait d'améliorer la performance d'adhérence sur sol mouillé de ces pneumatiques à basse résistance au roulement.

25

Ainsi l'invention a pour objet un pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc, ladite composition de caoutchouc comprenant au moins :

30

- 20 à 100 pce d'un premier élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant un hydrogène ou un radical hydrocarboné ;
- optionnellement 0 à 80 pce d'un deuxième élastomère diénique ;
- 100 à 160 pce d'une charge inorganique renforçante ;

35

- un système plastifiant comprenant :
 - selon un taux A compris entre 5 et 60 pce une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C ;
 - selon un taux B compris entre 5 et 60 pce d'un agent plastifiant liquide ;
- étant entendu que le taux total A+B est supérieur à 45 pce.

40

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

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

10

I- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties
15 d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents). Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

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

I-1. Elastomère diénique

25

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

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un
35 taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).
40 Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en

particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

5 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que l'invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés.

Ces définitions étant données, on entend notamment par élastomère diénique susceptible d'être mis en œuvre dans les compositions conformes à l'invention :

- 10 (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué, ayant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone ;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de préférence de 8 à 20 atomes de carbone.

15

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A

20 titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

25 Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques.

Plus préférentiellement, on utilise un premier élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR) (notamment ceux ayant un taux de liaisons cis-1,4

30 supérieur à 90%), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, en particulier les copolymères de butadiène-styrène (SBR), et les mélanges de ces élastomères.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en

35 unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement

40 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%.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le premier élastomère diénique a une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -55°C à -5°C, de préférence de -50°C à -10°C.

- 10 Le premier élastomère diénique peut avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Cet élastomère peut être par exemple à blocs, statistique, séquencé, microséquencé, et être préparé en dispersion ou en solution.

- 15 Une caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique conforme à l'invention est de comporter un premier élastomère diénique portant au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction SiOR, R étant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, notamment un alkyle, ayant préférentiellement 1 à 12 atomes de carbone, en particulier méthyle ou éthyle.

- 20 On entend par radical hydrocarboné, un groupement monovalent essentiellement constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène, un tel groupement pouvant comporter au moins un hétéroatome, sachant que l'ensemble constitué par les atomes de carbone et d'hydrogène représente la fraction numérique majoritaire dans le radical hydrocarboné.

- 25 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le radical hydrocarboné est un alkyle, ramifié ou linéaire ou encore cyclique, ayant 1 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier un méthyle ou un éthyle.

- 30 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le radical R est un alkoxyalkyle, plus particulièrement ayant 2 à 8 atomes de carbone.

- Dans la présente demande, on utilise le terme « la fonction SiOR » pour désigner au moins une fonction SiOR, c'est-à-dire une ou plusieurs fonctions SiOR.

35

De façon générale, une fonction portée par un élastomère peut être située sur la chaîne élastomère selon l'une des trois configurations possibles : le long de la chaîne élastomère comme groupe pendant, à une extrémité de la chaîne élastomère ou bien à l'intérieur même (c'est-à-dire en dehors des extrémités) de la chaîne élastomère. Ce dernier cas se présente

notamment dans le cas où l'élastomère est fonctionnalisé par l'utilisation d'un agent de couplage ou d'étoilage qui apporte la fonction en question.

5 En particulier, la fonction SiOR portée par le premier élastomère diénique peut se situer le long de la chaîne élastomère comme groupe pendant, à une extrémité de la chaîne élastomère ou bien à l'intérieur même de la chaîne élastomère. Dans le cas où il y a plusieurs fonctions SiOR portées par l'élastomère, elles peuvent occuper l'une ou l'autre des configurations ci-dessus.

10 Le premier élastomère diénique peut être un polymère linéaire ou étoilé, voire branché. Si c'est un polymère linéaire, il peut être couplé ou non. Cet élastomère peut avoir une distribution moléculaire monomodale, bimodale ou polymodale.

15 Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est majoritairement sous une forme linéaire, c'est-à-dire que s'il comporte des chaînes étoilées ou branchées, celles-ci représentent une fraction pondérale minoritaire dans cet élastomère.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le premier élastomère diénique est préparé par polymérisation anionique.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le premier élastomère diénique est porteur d'au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction dite « silanol » de formule SiOH (R est l'hydrogène).

25 Des élastomères diéniques correspondant à une telle définition sont bien connus, ils ont par exemple été décrits dans les documents EP 0 778 311 B1, WO 2008/141702, WO 2006/050486, EP 0877 047 B1, ou EP 1 400 559 B1. La fonction silanol SiOH est préférentiellement située en extrémité de la chaîne élastomère, en particulier sous la forme d'un groupement diméthylsilanol -SiMe₂SiOH.

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la fonction silanol peut être liée à un polysiloxane qui constitue l'un des blocs d'un copolymère bloc comprenant aussi un bloc polydiène, comme par exemple décrit dans le brevet EP 0 778 311 B1.

35 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la fonction silanol peut être liée à un polyéther constituant l'un des blocs d'un copolymère bloc comprenant aussi un bloc polydiène, comme décrit par exemple dans la demande WO 2009/000750.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, le premier élastomère diénique est porteur d'au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction de formule SiOR dans laquelle R est un radical hydrocarboné.

- 5 Des élastomères diéniques correspondant à une telle définition sont également bien connus, ils ont par exemple été décrits dans les documents JP 63-215701, JP 62-227908, US 5 409 969 ou WO 2006/050486.

10 Selon un mode de réalisation particulier, la fonction SiOR (avec R radical hydrocarboné), notamment alcoxysilane peut être liée à un polyéther qui constitue l'un des blocs d'un copolymère bloc comprenant aussi un bloc polydiène, comme décrit par exemple dans la demande WO 2009/000750.

15 Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, le premier élastomère diénique, porteur d'au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction de formule SiOR dans laquelle R est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, est également porteur d'au moins une autre (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction qui est différente de la fonction SiOR. Cette autre fonction est choisie préférentiellement dans le groupe constitué par les fonctions époxy, étain ou amine, l'amine pouvant être une amine primaire, secondaire ou
20 tertiaire. Les fonctions amine sont particulièrement préférées.

Des élastomères portant à la fois une fonction SiOR et une fonction époxy ont par exemple été décrits dans les brevets EP 0 890 607 B1 et EP 0 692 492 B1. Des élastomères portant à la fois une fonction SiOR et une fonction étain ont par exemple été décrits dans le brevet
25 EP 1 000 970 B1.

Selon un mode de réalisation plus préférentiel, cette autre fonction portée par le premier élastomère diénique est une fonction amine, plus préférentiellement une amine tertiaire.

30 La fonction amine peut se situer sur la même extrémité (ou les mêmes extrémités) de la chaîne élastomère que la fonction SiOR. Les élastomères ayant une fonction SiOR et une fonction amine sur la même extrémité de chaîne élastomère ont été décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet EP 1 457 501 B1, WO 2006/076629, EP 0 341 496 B1 ou WO 2009/133068 ou encore dans WO 2004/111094.

35 A titre d'exemples peuvent être cités comme agent de fonctionnalisation donnant lieu à la synthèse d'un élastomère porteur d'une fonction alcoxysilane et d'une fonction amine, les N,N-dialkylaminopropyltrialcoxysilanes, les azadialcoxysilanes cycliques tels que les N-alkyl-aza-dialcoxysilacycloalcanes, les 2-pyridyléthyltrialcoxysilanes, les 3-carbazoléthyltrialcoxysilanes, les 3-alkylidèneaminopropyltrialcoxysilanes, les N-
40

trialcoxysilylpropylmorpholines, notamment le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)tri-méthoxysilane, 3-(1,3-diméthylbutylidène)aminopropyltriéthoxysilane, N-n-butyl-aza-2,2-diméthoxysilacyclopentane, 2-(4-pyridyléthyl)triéthoxysilane, 2-(triméthoxysilyl)-pyridine.

5 Selon un autre mode de réalisation, la fonction amine peut être présente sur une extrémité de la chaîne élastomère qui ne porte pas la fonction SiOR. Une telle configuration peut être réalisée par exemple par l'emploi d'un amorceur portant une fonction amine, en particulier par l'utilisation d'un amorceur qui est un amidure de lithium, tel que l'amidure de lithium de la pyrrolidine ou de l'hexaméthylèneimine, ou un organolithien portant une fonction
10 amine tel que le diméthylaminopropyllithium et le 3-pyrrolidinopropyllithium. De tels amorceurs ont été décrits par exemple dans les brevets EP 0 590 490 B1 et EP 0 626 278 B1. De tels élastomères portant une fonction SiOR et une fonction amine à leurs extrémités de chaîne différentes ont par exemple été décrits dans les brevets EP 0 778 311 B1 et US 5 508 333.

15

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, applicable à chacun des modes de réalisation précédemment décrits, le premier élastomère diénique comprend, outre les unités diéniques, des unités vinylaromatiques, en particulier des unités styrène. Préférentiellement les unités diéniques sont des unités butadiène, préférentiellement
20 associées à des unités styrène. Avantageusement il s'agit d'un copolymère de styrène et de butadiène, SBR, préférentiellement d'un SBR solution (SSBR). Plus avantageusement, le SBR a une température de transition vitreuse comprise dans un domaine allant de -55°C à -5°C, de préférence de -50°C à -10°C.

25 Ainsi, selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le premier élastomère diénique est un SBR, de préférence un SSBR, portant au moins une fonction silanol, préférentiellement positionnée en extrémité de la chaîne élastomère.

Selon un mode de réalisation encore plus préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est un SBR, de préférence un SSBR, portant une seule fonction silanol, préférentiellement positionnée en extrémité de la chaîne élastomère.
30

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le premier élastomère diénique est un SBR, de préférence un SSBR, portant au moins une fonction SiOR (avec R
35 radical hydrocarboné), notamment alcoxysilane, et au moins une fonction amine, de préférence tertiaire, préférentiellement toutes deux positionnées à l'intérieur de la chaîne élastomère.

Selon un mode de réalisation encore plus préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est un SBR, de préférence un SSBR, portant une seule fonction alcoxysilane et une
40

seule fonction amine, de préférence tertiaire, préférentiellement toutes deux positionnées à l'intérieur de la chaîne élastomère.

5 Il est entendu que le premier élastomère diénique portant une fonction SiOR peut être constitué par un mélange d'élastomères qui se différencient des uns des autres par la nature chimique de la fonction SiOR, par sa position sur la chaîne élastomère, par la présence d'une fonction supplémentaire autre que SiOR, par leur microstructure ou encore par leur macrostructure.

10 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est un mélange d'un élastomère portant au moins une fonction silanol et d'un élastomère portant au moins fonction SiOR (avec R radical hydrocarboné), notamment alcoxysilane, et au moins une fonction amine.

15 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est un mélange d'un élastomère portant une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère et d'un élastomère portant une fonction alcoxysilane et une fonction amine, toutes les deux à l'intérieur de la chaîne élastomère.

20 Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux du premier élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 40 à 100 pce, plus préférentiellement de 50 à 100 pce, encore plus préférentiellement de 70 à 100 pce, notamment de 80 à 100 pce.

25 Lorsque la composition de la bande de roulement du pneumatique conforme à l'invention comporte un deuxième élastomère diénique, optionnel, cet élastomère est différent du premier élastomère dans la mesure où il ne porte pas de fonction SiOR. Néanmoins ce deuxième élastomère peut avoir une microstructure ou une macrostructure qui peuvent être identiques à ou différentes de celles du premier élastomère diénique. Il est utilisé dans une proportion allant de 0 à 80 pce, préférentiellement de 0 à 60 pce, encore plus
30 préférentiellement de 0 à 30 pce notamment de 0 à 20 pce.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ce deuxième élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les
35 mélanges de ces élastomères.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ce deuxième élastomère diénique est un polybutadiène. Le polybutadiène est préférentiellement un polybutadiène cis-1,4, c'est-à-dire un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90% (% molaire),
40 préférentiellement supérieur ou égal à 96% (% molaire).

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, ce deuxième élastomère diénique est un copolymère de butadiène, notamment un SBR, préférentiellement un SBR solution.

5

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, ce deuxième élastomère peut porter au moins une fonction (bien entendu autre qu'une fonction SiOR), en particulier une fonction étain. Ce deuxième élastomère est avantageusement un élastomère diénique couplé ou étoilé à l'étain.

10

Il est entendu que le deuxième élastomère diénique peut être constitué par un mélange d'élastomères diéniques qui se différencient des uns des autres par leur microstructure, par leur macrostructure ou par la présence d'une fonction, par la nature ou la position de cette dernière sur la chaîne élastomère.

15

A titre d'exemples on peut citer comme fonctions autres que l'étain déjà cité, des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple, des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445), des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973) ou des groupes époxy.

20

I-2. Charge renforçante

Comme autre caractéristique essentielle, la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique conforme à l'invention comprend une charge inorganique renforçante en quantité spécifique, dans une proportion allant de 100 à 160 pce.

25

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

30

35

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement 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

40

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
5 silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16387.

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al₂O₃) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou
10 encore des oxydes de titane renforçants.

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 telle que du noir de carbone, dès lors que cette
15 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. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

20 Avantageusement le taux de charge inorganique renforçante est compris dans un domaine allant de 105 à 150 pce, plus avantageusement de 110 à 140 pce.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la charge inorganique renforçante
25 comprend de 50 à 100% en masse de silice.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique conforme à l'invention, peut comporter du noir de carbone. Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0.5 et 20 pce, notamment entre
30 2 et 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

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

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

5

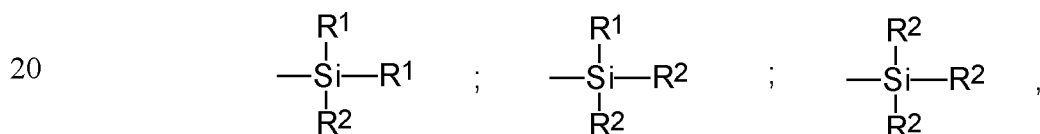
Convienent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

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

10

- 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 C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:

15



20

dans lesquelles:

25

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyle en C₅-C₁₈ (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).

30

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

40

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).

A titre d'exemples d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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

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

La teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 20 pce, plus préférentiellement entre 3 et 15 pce.

I-3. Système plastifiant :

Une autre caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique conforme à l'invention est de comporter un système plastifiant spécifique, comprenant d'une part selon un taux A compris entre 5 et 60 pce une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C, d'autre part selon un taux B compris entre 5 et 60 pce un agent plastifiant liquide, étant entendu que le taux total A+B est supérieur à 45 pce, notamment compris entre 45 et 100 pce.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux A de résine hydrocarbonée est compris entre 10 et 50 pce et le taux B de plastifiant liquide est compris entre 10 et 50 pce.

- 5 Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le taux total A+B de résine hydrocarbonée et de plastifiant liquide est compris entre 50 et 100 pce, plus préférentiellement entre 50 et 80 pce, en particulier entre 50 et 70 pce.

- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le rapport de A sur B est compris entre 1 : 5 et 5 : 1 (soit entre 0,2 et 5,0), préférentiellement entre 1 : 4 et 4 : 1 (soit entre 0,25 et 4,0).

- 15 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le rapport massique de (A+B) sur la masse de charge inorganique renforçante, notamment de silice, est compris entre 35 et 70%, préférentiellement compris dans un domaine allant de 40 à 60%.

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

- 25 Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "*Hydrocarbon Resins*" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "*Rubber Tires and Mechanical Goods*"). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Leur Tg est de préférence supérieure à 0°C, notamment supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 95°C).

- 35 De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "*softening point*"). La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg. Le point
- 40

de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode « Ring and Ball »). La macrostructure (M_w , M_n et I_p) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après.

- 5 Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié, le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/litre. Puis la solution est filtrée sur un filtre de
- 10 porosité 0,45 μm , avant injection dans l'appareillage. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance" selon les conditions suivantes :
- solvant d'élution : le tétrahydrofurane,
 - température 35°C ;
 - concentration 1 g/litre ;
 - 15 - débit : 1 ml/min ;
 - volume injecté : 100 μl ;
 - étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ;
 - jeu de 3 colonnes "Waters" en série ("Styragel HR4E", "Styragel HR1" et "Styragel HR 0.5") ;
 - 20 - détection par réfractomètre différentiel (par exemple "WATERS 2410") pouvant être équipé d'un logiciel d'exploitation (par exemple "Waters Millenium").

Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible I_p (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine de masses à

25 analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) la masse molaire moyenne en masse (M_w), la masse molaire moyenne en nombre (M_n), ainsi que l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$).

Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc

30 relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine hydrocarbonée présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une T_g supérieure à 25°C (en particulier compris entre 30°C et 100°C), plus
- 35 préférentiellement supérieure à 30°C (en particulier entre 30 C et 95°C) ;
- un point de ramollissement supérieur à 50°C (en particulier compris entre 50°C et 150°C) ;
- une masse molaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 400 et 2000 g/mol, préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol ;

- un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, préférentiellement à 2 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse molaire moyenne en poids).

5 A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les
10 résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère terpène phénol, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les
15 résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se
20 présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les
25 méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀).

Plus particulièrement, on peut citer les résines choisies dans le groupe constitué par les
30 résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

35 Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtae", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines

coupe C₅/ styrène ou résines coupe C₅/ coupe C₉, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

5 La composition de caoutchouc de la bande de roulement de l'invention a pour autre caractéristique essentielle de comporter entre 5 et 60 pce d'un agent plastifiant liquide (à 23°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère et la charge renforçante ; sa Tg est préférentiellement inférieure à -20°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C.

10 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 (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de
15 prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment aux résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

Conviennent particulièrement les agents plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles
20 SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'agent plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles
25 TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces huiles.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est une huile de pétrole, de préférence non aromatique.

30 Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminé avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant.

35 A ce titre peut être utilisé un agent plastifiant liquide choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques et les mélanges de ces huiles.

Conviennent également comme huile de pétrole les huiles RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE ou les mélanges de ces huiles, qui contiennent de faibles teneurs en composés polycycliques.

- 5 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un dérivé terpénique. A titre d'exemple peut être cité le produit « Dimarone » de Yasuhara.

- Conviennent également les polymères liquides issus de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les
10 polyisoprènes (connus également sous l'appellation « LIR ») ou les copolymères de butadiène et d'isoprène, ou encore les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène ou les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 500 g/mol à 50000 g/mol, plus préférentiellement de 1000 g/mol à 10000 g/mol. A titre d'exemple
15 peuvent être cités les produits « RICON » de SARTOMER.

- Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est une huile végétale. A titre d'exemple peut être citée une huile choisie dans le groupe constitué par les huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol,
20 palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin et les mélanges de ces huiles. L'huile végétale est préférentiellement riche en acide oléique, c'est-à-dire que l'acide gras (ou l'ensemble des acides gras si plusieurs sont présents) dont elle dérive, comporte de l'acide oléique selon une fraction massique au moins égale à 60%, encore plus préférentiellement selon une fraction massique au moins égale à 70%, notamment au moins égale à 80%. A
25 titre d'huile végétale, est utilisée avantageusement une huile de tournesol qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60%, de préférence à 70% et, selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, selon une fraction massique égale ou supérieure à 80%.

- 30 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un triester choisi dans le groupe constitué par les triesters d'acide carboxylique, d'acide phosphorique, d'acide sulfonique et les mélanges de ces triesters.

- 35 Conviennent particulièrement les plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

- A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et
40 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate.

A titre d'exemples de plastifiants esters d'acide carboxylique, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébaçates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et les mélanges de ces acides. Le triester de glycérol est préféré. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un éther. A ce titre peuvent être cités les polyéthylène glycols ou les polypropylène glycols.

20 I-4. Additifs divers :

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement des pneumatiques conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, notamment pneumatiques, des charges autres que celles précitées, par exemple des charges non renforçantes comme la craie ou bien des charges lamellaires comme le kaolin, le talc, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs de couplage lorsqu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru ; ces agents sont par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkyl-

alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

I-5. Préparation des compositions de caoutchouc :

- 5 Les compositions utilisées dans les bandes de roulement des pneumatiques de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 10 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

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

- 15
- malaxer thermomécaniquement (par exemple en une ou plusieurs fois) le ou les élastomères diéniques avec la charge inorganique renforçante, l'agent de couplage, le cas échéant le noir de carbone, le système plastifiant, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C (phase dite « non-productive ») ;
 - 20 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite « productive »), un système de réticulation ;
 - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

25 A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base (le ou les élastomères diéniques, le système plastifiant, la charge inorganique renforçante et l'agent de couplage), puis dans 30 un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

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

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

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

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

Selon un mode de réalisation particulier, la dureté Shore A de la composition de caoutchouc selon l'invention est comprise dans un domaine allant de 60 à 75. La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

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

L'invention s'applique également aux cas où les compositions de caoutchouc précédemment décrites forment une partie seulement de bandes de roulement du type composites ou
35 hybrides, notamment celles constituées de deux couches radialement superposées de formulations différentes (structure dite "*cap-base*"), toutes deux sculptées et destinées à entrer en contact avec la route lors du roulage du pneumatique, au cours de la vie de ce dernier. La partie à base de la formulation précédemment décrite pourra alors constituer la couche radialement externe de la bande de roulement destinée à entrer en contact avec le sol

dès le début du roulage du pneumatique neuf, ou au contraire sa couche radialement interne destinée à entrer en contact avec le sol ultérieurement.

II- EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

5

II.1 – Préparation des compositions :

Les formulations (en pce) des compositions T1, C1-1 sont décrites dans le tableau I, celles des compositions T2, C2-1, C2-2 et C2-3 dans le tableau II.

10

On procède pour la fabrication de ces compositions de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement les élastomères, la silice, l'agent de couplage, les plastifiants ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

15

20

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Exemple 1 : compositions T1, C1-1 :

25

La composition T1 est une composition utilisable pour constituer une bande de roulement de « Pneu Vert », à base de polybutadiène et de copolymère SBR. Dans cette composition témoin, le taux de charge inorganique renforçante est inférieur à 100 pce, et le taux A+B de système plastifiant est inférieur à 45 pce, constitué de résine plastifiante (C5/C9, 10 pce) et d'huile végétale (huile de tournesol, 15 pce) à titre d'agent plastifiant liquide.

30

La compositions C1-1, conforme à l'invention, se caractérise par la présence d'au moins 20 pce d'un élastomère diénique portant une fonction SiOR (R étant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné), d'au moins 100 pce d'une charge inorganique renforçante, de plus de 45 pce d'un système plastifiant constitué de résine plastifiante (C5/C9) et d'agent plastifiant liquide (huile végétale de tournesol) à des taux respectivement compris entre 5 et 60 pce.

35

L'élastomère SBR1 de la composition C1-1 porte une fonction diméthylsilanol à une extrémité de chaîne et a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet EP 0 778 311 B1.

Exemple 2 : compositions T2, C2-1, C2-2 et C2-3 :

40

La composition T2 est une autre composition conventionnelle utilisable pour constituer une bande de roulement de « Pneu Vert », à base de polybutadiène et de copolymère SBR. Dans

cette composition témoin, les deux élastomères utilisés sont dépourvus de fonction SiOR, le taux de charge inorganique renforçante est inférieur à 100 pce, et le taux A+B de système plastifiant est inférieur à 45 pce, constitué de résine plastifiante (polylimonène, 20 pce) et d'huile MES (15 pce) à titre d'agent plastifiant liquide.

5

Les compositions C2-1, C2-2 et C2-3 conformes à l'invention, se caractérisent par la présence d'au moins 20 pce d'un élastomère diénique portant une fonction SiOR (R étant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné), d'au moins 100 pce d'une charge inorganique renforçante, de plus de 45 pce d'un système plastifiant constitué de résine plastifiante (polylimonène) et d'agent plastifiant liquide (huile végétale de tournesol) à des taux respectivement compris entre 5 et 60 pce. L'élastomère SBR3 de la composition C2-1 porte une fonction diméthylsilanol à une extrémité de chaîne et a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet EP 0 778 311 B1. L'élastomère SBR4 des compositions C2-1 et C2-2 porte une fonction alcoxysilane, notamment diméthylaminopropylméthoxysilane, à l'intérieur de la chaîne élastomère et a été préparé selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO 2009/133068. L'élastomère SBR5 de la composition C2-3 contient un mélange de 85% d'un SBR (SBR5A) portant une fonction diméthylsilanol à une extrémité de chaîne et 15% de SBR (SBR5B) étoilé à l'étain et de même microstructure que SBR5A.

10

15

20 Les six compositions T1, C1-1, T2, C2-1, C2-2 et C2-3 ont été extrudées sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique tourisme, pour être testées comme indiqué dans le paragraphe qui suit.

II.2 – Essais en pneumatiques :

25

Tous les pneumatiques sont montés à l'avant et à l'arrière d'un véhicule automobile, sous pression de gonflage nominale.

Exemple 1 :

30

Les compositions T1 et C1-1 sont utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme à carcasse radiale, notés respectivement PT1 (pneus témoins) et P1-1 (pneu conforme à l'invention), de dimensions 225/55R16 conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de leur bande de roulement.

35

Les pneumatiques montés sur un véhicule automobile de marque BMW et de modèle « 530 », équipé d'un système ABS, sont soumis aux tests de freinage sur sol mouillé à 10°C consistant à mesurer la distance nécessaire pour passer de 80 km/h à 10 km/h lors d'un freinage brutal sur sol arrosé (béton bitumineux). Une valeur supérieure à celle du témoin,

arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une distance de freinage plus courte.

5 Dans cet essai dont les résultats figurent dans le tableau III, on compare les performances de freinage sur sol mouillé des pneumatiques P1-1 conforme à l'invention à celles du pneumatique PT1 non-conforme à l'invention. On constate que le pneumatique P1-1 présente étonnamment un indice de performance de freinage sur sol mouillé de 111, soit une amélioration d'environ 10% de la performance de freinage sur sol mouillé par rapport au pneumatique témoin. Ce résultat correspond dans ce test à une distance de freinage
10 raccourcie d'environ 4 mètres, distance tout à fait significative pour l'homme du métier.

Exemple 2 :

Les compositions T2, C2-1, C2-2 et C2-3 sont utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme à carcasse radiale, notés respectivement PT2 (pneus témoins), P2-1,
15 P2-2 et P2-3 (pneus conformes à l'invention), de dimensions 205/55 R16 conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de leur bande de roulement.

Les pneumatiques montés sur un véhicule automobile de marque Volkswagen et de modèle
20 « Golf 6 », équipé d'un système ABS, sont soumis à un autre test d'adhérence sur sol mouillé consistant à mesurer le temps minimal nécessaire à un véhicule équipé des pneumatiques pour parcourir un circuit fortement virageux et arrosé de manière à maintenir le sol humide, sous des conditions de vitesse limite. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire un temps de
25 parcours plus court.

La résistance au roulement est mesurée sur un volant, selon la méthode ISO 87-67 (1992). Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une résistance au roulement plus basse.

30

Les résultats des tests de roulage sont rapportés dans le tableau IV.

Dans cet essai on compare les performances d'adhérence sur sol mouillé des pneumatiques P2-1, P2-2 et P2-3 conformes à l'invention à celles du pneumatique PT2 non-conforme à
35 l'invention. On constate que les pneumatiques P2-1, P2-2 et P2-3 présentent un indice de performance d'adhérence sur sol mouillé de 106, 105 et 108 respectivement. Ces niveaux de performance des pneumatiques selon l'invention P2-1, P2-2 et P2-3 sont étonnamment bien supérieurs à celui du pneumatique témoin PT2, et ces résultats sont obtenus sans pénalisation notable, voire sans pénalisation du tout de la résistance au roulement.

40

Tableau I

Composition n° :	T1	C1-1
BR (1)	20	20
SBR1 (2)	80	80
Noir de carbone (3)	3	3
Silice (4)	85	120
Agent de couplage (5)	6.8	9.6
Plastifiant liquide (6)		8
Plastifiant liquide (7)	15	25
Résine (8)	10	20
Total plastifiant	25	53
Acide stéarique	2	2
Cire anti-ozone	1.5	1.5
Antioxydant (9)	2	2
DPG (10)	1.6	1.6
ZnO	1.3	1.3
Accélérateur (11)	1.6	1.6
Soufre	1	1

(1) BR avec 4% de motif 1,2 et 93% de motif 1,4-cis ($T_g = -106^\circ\text{C}$) ;

(2) SBR1 : SBR avec 44% de motif styrène et 41% de motif 1,2 de la partie butadiénique ($T_g = -12^\circ\text{C}$)
 5 porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère ;

(3) Grade ASTM N234 (société Cabot) ;

(4) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS »

(5) TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;

(6) Huile TDAE (« Viva Tec500" de la société Klaus Dahleke)

10 (7) Huile de tournesol à 85 % en poids d'acide oléique, « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance

(8) Résine C5/C9 (« Escorez ECR-373 » de la société Exxon) ;

(9) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys

(10) Diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys) ;

(11) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

Tableau II

Composition n° :	T2	C2-1	C2-2	C2-3
BR (1)	25			
SBR2 (2)	75			
SBR3 (3)		50		
SBR4 (4)		50	100	
SBR5 (5)				100
Noir de carbone (6)	3	3	3	3
Silice (7)	80	110	110	110
Agent de couplage (8)	6.4	8.8	8.8	8.8
Plastifiant liquide (9)	15			
Plastifiant liquide (10)		20	15	15
Résine (11)	20	35	45	45
Total plastifiant	35	55	60	60
Acide stéarique	2	2	2	2
Cire anti-ozone	1.8	1.8	1.8	1.8
Antioxydant (12)	2.6	2.6	2.6	2.6
DPG (13)	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	1.2	1.2	1.2	1.2
Accélérateur (14)	2.3	2.3	2.3	2.3
Soufre	1	1	1	1

(1) BR avec 4% de motif 1,2 et 93% de motif 1,4-cis (Tg = -106°C) ;

(2) SBR2 : SBR avec 25% de motif styrène et 58% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -24°C) ;

5 (3) SBR3 : SBR avec 25% de motif styrène et 58% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -24°C) porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère ;

(4) SBR4 : SBR avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -48°C) porteur d'une fonction alcoxy silane à l'intérieur de la chaîne élastomère ;

10 (5) SBR5 : SBR (étoilé Sn) avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -48°C) porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère ;

(6) Grade ASTM N234 (société Cabot) ;

(7) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS »

(8) TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;

(9) Huile MES ("Catenex SNR" de Shell)

15 (10) Huile de tournesol à 85 % en poids d'acide oléique, « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance

(11) Résine polylimonène « Dercolyte L120 » de la société DRT ;

(12) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys

(13) Diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys) ;

(14) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

5

Tableau III

Pneumatique	PT1	P1-1
Composition n° :	T1-1	C1-1
Freinage sur sol mouillé	100	111

10

Tableau IV

Pneumatique	PT2	P2-1	P2-2	P2-3
Composition n° :	T2	C2-1	C2-2	C2-3
Adhérence sur sol mouillé	100	106	105	108
Résistance au roulement	100	97	100	97

15

REVENDICATIONS

1. Pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc, ladite composition de caoutchouc comprenant au moins :
 - 20 à 100 pce d'un premier élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ;
 - optionnellement 0 à 80 pce d'un deuxième élastomère diénique ;
 - 100 à 160 pce d'une charge inorganique renforçante ;
 - un système plastifiant comprenant :
 - selon un taux A compris entre 5 et 60 pce, une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C ;
 - selon un taux B compris entre 5 et 60 pce, un agent plastifiant liquide ;
 - étant entendu que le taux total A+B est supérieur à 45 pce.
2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le premier élastomère comporte en outre des unités vinylaromatiques, préférentiellement des unités styrène.
3. Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le premier élastomère comporte des unités butadiène.
4. Pneumatique selon les revendications 2 et 3, dans lequel le premier élastomère est un SBR.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R est l'hydrogène.
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel R est un alkyle.
7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le premier élastomère diénique porte en outre au moins une fonction amine.
8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le deuxième élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
9. Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel le deuxième élastomère diénique est un polybutadiène.

10. Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel le deuxième élastomère diénique est un copolymère de butadiène, préférentiellement un SBR.
- 5 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le deuxième élastomère diénique porte au moins une fonction étain.
12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le taux du premier élastomère diénique est compris dans un domaine allant de 40 à 100 pce.
- 10 13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le taux de charge inorganique renforçante est compris dans un domaine allant de 105 à 150 pce.
14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la charge inorganique renforçante comprend de 50 à 100% en masse de silice.
- 15 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel A est compris entre 10 et 50 pce et B est compris entre 10 et 50 pce.
- 20 16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel A+B est compris entre 50 et 80 pce.
17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le rapport de A sur B est compris entre 1 : 5 et 5 : 1, préférentiellement entre 1 : 4 et 4 : 1.
- 25 18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthylstyrene et les mélanges de ces résines.
- 30 19. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel l'agent plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.
- 40

20. Pneumatique selon la revendication 19, dans lequel 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.

5

21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel le rapport massique de (A+B) sur la masse de charge inorganique renforçante est compris entre 35 et 70%, préférentiellement compris dans un domaine allant de 40 à 60%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/070896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/00 C08L19/00 B60C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K C08L B60C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 2 070 952 A1 (CONTINENTAL AG [DE]) 17 June 2009 (2009-06-17) page 2, paragraph 9 page 5, paragraph 34-36 examples C-NR,D-BR,D; table 2b claims 1,11-13	1-21
Y	----- WO 2009/125747 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; KATOU SEIICHI [JP]) 15 October 2009 (2009-10-15) abstract & EP 2 270 088 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 5 January 2011 (2011-01-05) page 2, line 53 - page 3, line 1 page 3, paragraph 9 page 5, lines 11-14 example 2; tables 1-1 examples 4,8,9,11; tables 1-3 ----- -/-	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2012

Date of mailing of the international search report

23/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Denis, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/070896

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 911 797 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 16 April 2008 (2008-04-16) page 4, paragraph 23 page 7, paragraph 39 example 1; table 1 claims 1,3,10 -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/070896

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2070952	A1	17-06-2009	CN 101848943 A 29-09-2010
			EP 2070952 A1 17-06-2009
			JP 2011506658 A 03-03-2011
			US 2010292366 A1 18-11-2010
			WO 2009077295 A1 25-06-2009

WO 2009125747	A1	15-10-2009	CN 101990558 A 23-03-2011
			EP 2270088 A1 05-01-2011
			US 2011184084 A1 28-07-2011
			WO 2009125747 A1 15-10-2009

EP 1911797	A1	16-04-2008	EP 1911797 A1 16-04-2008
			US 7259205 B1 21-08-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070896

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/00 C08L19/00 B60C1/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 2 070 952 A1 (CONTINENTAL AG [DE]) 17 juin 2009 (2009-06-17) page 2, alinéa 9 page 5, alinéa 34-36 exemples C-NR,D-BR,D; tableau 2b revendications 1,11-13 -----	1-21
Y	WO 2009/125747 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; KATOU SEIICHI [JP]) 15 octobre 2009 (2009-10-15) abrégé & EP 2 270 088 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 5 janvier 2011 (2011-01-05) page 2, ligne 53 - page 3, ligne 1 page 3, alinéa 9 page 5, ligne 11-14 exemple 2; tableaux 1-1 exemples 4,8,9,11; tableaux 1-3 ----- -/-	1-21
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 mars 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Denis, Cécile

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 911 797 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 16 avril 2008 (2008-04-16) page 4, alinéa 23 page 7, alinéa 39 exemple 1; tableau 1 revendications 1,3,10 -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2011/070896

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2070952	A1	17-06-2009	CN 101848943 A	29-09-2010
			EP 2070952 A1	17-06-2009
			JP 2011506658 A	03-03-2011
			US 2010292366 A1	18-11-2010
			WO 2009077295 A1	25-06-2009

WO 2009125747	A1	15-10-2009	CN 101990558 A	23-03-2011
			EP 2270088 A1	05-01-2011
			US 2011184084 A1	28-07-2011
			WO 2009125747 A1	15-10-2009

EP 1911797	A1	16-04-2008	EP 1911797 A1	16-04-2008
			US 7259205 B1	21-08-2007
