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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2014 (13.11.2014) W I P O I P C T

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/180673 Al

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/36 (2006.01) ***C08L 7/00*** (2006.01)
C08K 5/17 *(2006.01)* ***C08L 9/00*** (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) ***C08K 5/00*** (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01) ***B60C 1/00*** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/058428

(22) Date de dépôt international :
25 avril 2014 (25.04.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1354 180 7 mai 2013 (07.05.2013) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **LONGCHAMBON, Karine;** MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **DARNAUD, Christelle;** MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **VEYLAND, Anne;** MANUFACTURE FRANÇAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **SD3HU, Alban;** Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes-Dechaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex9 (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, 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))*

WO 2014/180673 A1

(54) Title : TIRE HAVING A COMPOSITION THAT IS ESSENTIALLY FREE OF GUANIDINE DERIVATIVES AND INCLUDING A TRIAZINE COMPOUND AND A PRIMARY AMINE

(54) Titre : PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE COMPOSITION ESSENTIELLEMENT DEPOURVUE DE DERIVE GUANIDIQUE ET COMPRENANT UN COMPOSE TRIAZINE ET UNE AMINE PRIMAIRE

(57) Abstract : The invention relates to a tire having a rubber composition made of at least one diene elastomer, a reinforcing filler that is predominantly composed of silica, a vulcanization System including a triazine compound having the gênerai formula (la) or (Ib), and a primary aminé having the formula (II), wherein said composition is essentially free of guanidine derivatives.

(57) Abrégé : L'invention concerne donc un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement de la silice, un système de vulcanisation comprenant un composé triazinede formule générale (la) ou (Ib), et une aminé primaire de formule (II), ladite composition étant essentiellement dépourvue de dérivé guanidique.

PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE COMPOSITION ESSENTIELLEMENT DEPOURVUE DE DERIVE GUANIDIQUE ET COMPRENANT UN COMPOSE TRIAZINE ET UNE AMINE PRIMAIRE

L'invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement à ceux dont la composition comprend un composé triazine particulier et une aminé primaire.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation des autres propriétés du pneumatique. Les manufacturiers ont développé des compositions de pneumatique permettant de diminuer cette résistance au roulement, notamment par l'introduction de silice dans les mélanges comme charge renforçante.

Egalement, les Demanderesses ont déjà décrit l'utilisation d'un système de vulcanisation comprenant un composé triazine particulier, comme décrit dans les documents FR 2951 167, FR 2951 183 et FR 2974099.

Néanmoins, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour baisser encore la résistance au roulement des pneumatiques, tout en conservant une processabilité à cru compatible avec la mise en œuvre industrielle de ces solutions et c'est dans ce cadre que les demanderesses ont découvert de façon surprenante que l'introduction d'une aminé primaire en remplacement des dérivés guanidiques, dans une composition comprenant un dérivé particulier de triazine, permet de diminuer l'hystérèse des compositions de caoutchouc diénique comportant de la silice comme charge renforçante majoritaire.

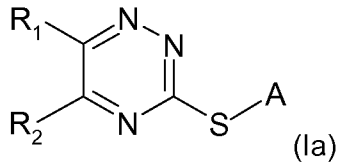
Par ailleurs, cette solution présente de nombreux autres avantages par rapport aux compositions de l'art antérieur et notamment l'utilisation d'un composé de moindre coût et permettant une amélioration de l'empreinte environnementale.

Des aminés primaires ont déjà été utilisées dans des compositions de pneumatique différentes de celles de l'invention et à d'autres fins que celle de réduire l'hystérèse des compositions. Par exemple, le document JP 2000-017107 décrit l'utilisation d'alkylamines de faibles masses molaires pour améliorer la processabilité d'un mélange d'élastomère diénique et de silice, en présence de diphénylguanidine (DPG).

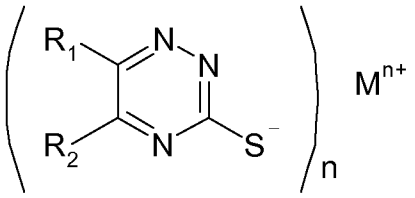
Egalement, le document EP 2241592 décrit l'utilisation d'un faible taux d'alkylamine (0,25 pce) dans un mélange comprenant du noir de carbone et du caoutchouc naturel majoritairement.

Néanmoins ces aminés primaires n'ont jamais été utilisées comme proposé par les demanderesses pour remplacer les dérivés guanidiques dans les mélanges d'élastomères diéniques comportant de la silice comme charge majoritaire, avec les avantages présentés ci-dessus.

L'invention concerne donc un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement de la silice et un système de vulcanisation comprenant un composé triazine de formule (Ia) ou (Ib) suivantes :



(Ia)



(Ib)

où

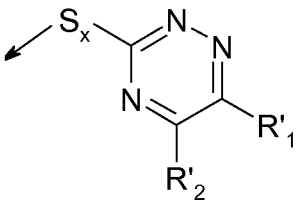
M^{n+} représente un cation métallique ou non métallique,

n représente un entier variant entre 1 et 4,

R1 et R2 représentent indépendamment H, un halogène, un groupe choisi par les groupes alcoxy et (C1-C10)alkylthio, ou un groupe hydrocarboné en C1-C25 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R1 pouvant former un cycle avec R2,

-A est choisi parmi

- -H,
- un groupe



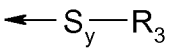
où

R'1 est identique à R1,

R'2 est identique à R2,

x est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

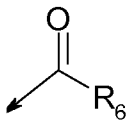
- un groupe



où R3 représente un groupe hydrocarboné en C1-C18 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un groupe CR'3R4R5, où R'3, R4 et R5 représentent indépendamment un groupe en C1-C17 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

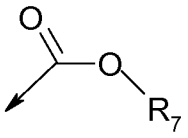
y est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe



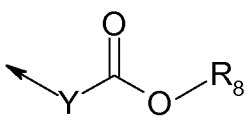
où R6 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



où R7 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

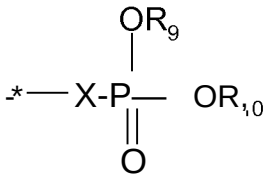
- un groupe



où Y est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

R8 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

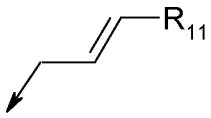
- un groupe



où X est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

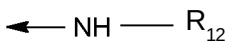
R9 et R10 représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe



où R_{11} est H ou un groupe hydrocarboné en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes

- un groupe



où **R-I2** représente un groupe alkyle en C1-C25, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C3-C10 ou aryles en C_6-Ci_2, ou encore R12 représente un groupe alkyle cyclique en C3-C10, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C1-C25 ou aryles en C_6-Ci_2, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,

ladite composition comprenant en outre une aminé primaire de formule (II):

$$R\text{-}NH_2 \quad (II)$$

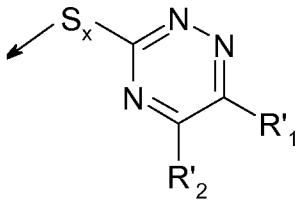
dans laquelle R représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, ladite composition étant dépourvue ou comprenant moins de 0,5 pce de dérivé guanidique.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel ladite composition comprend un composé triazine de formule générale (Ia) ou (Ib) caractérisée en ce que R_1 et R_2 représentent indépendamment un atome

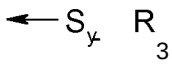
d'hydrogène ou un groupe phényle, et selon un mode préférentiel, R_1 représente un hydrogène et R_2 représente un groupe phényle.

Selon un premier mode de réalisation préférentiel, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le groupe A est choisi parmi

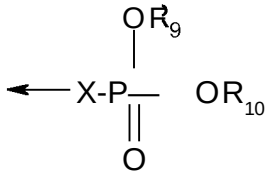
- le groupe



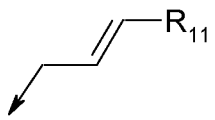
- le groupe



- le groupe



- le groupe



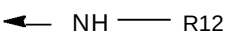
où x, R'1 , R'2, y, R3, X, R9, R10 et R11 sont tels que définis précédemment.

Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel les groupes R_3 et R_6 à R_{11} sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel les groupes X et Y sont choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

De préférence également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel M^{n+} est un cation métallique choisi parmi Zn^{2+}, Cu^{2+}, Na^+ , K^+et Li^+. Alternativement et préférentiellement également, M^{n+} est un cation non métallique.

Selon un deuxième mode de réalisation, plus préférentiel, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel A est un groupe



où R_{12} représente un groupe alkyle en C_{1-C25}, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_{3-C10} ou aryles en C_6-C_{12}, ou encore R_{12} représente un groupe alkyle cyclique en C_{3-C10}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_{1-C25} ou aryles en C_6-C_{12}, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes. Préférentiellement, R_{12} représente un groupe cyclohexyle ou un groupe tertbutyle.

De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le composé triazine représente de 0,1 à 10 pce, préférentiellement de 0,1 à 7 pce, de préférence de 0,2 à 7 pce, de préférence encore de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition comportant l'aminé primaire contient moins de 0,45 pce de dérivé guanidique, et de préférence moins de 0,4 pce.

Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux d'amine primaire est de 0,2 à 8 pce, de préférence de plus de 0,3 pce à 7 pce. Plus préférentiellement le taux d'amine primaire est de 0,5 à 5 pce, de préférence de plus de 0,6 pce à 4 pce.

Plus préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'aminé primaire de formule (II) porte un radical R qui représente un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 22 atomes de carbone. Plus préférentiellement, R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 12 à 20 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone. Encore plus préférentiellement, l'aminé primaire de formule (II) porte un radical R qui représente un hydrocarboné linéaire. De préférence, le groupement R représente un groupement alkyle ou un groupement alkényle.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux de silice est de 30 à 150 pce.

De manière préférentielle également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la charge renforçante comprend du noir de carbone, à titre minoritaire. Préférentiellement, le taux de noir de carbone est de 0,5 à 50 pce.

De manière plus préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (tels que les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène ou les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène) et les mélanges de ces élastomères.

Selon un mode préférentiel, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique est composé majoritairement d'élastomère diénique non isoprénique.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique est composé de 100 pce d'élastomère diénique non isoprénique.

Préférentiellement également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel l'élastomère diénique non isoprénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (tels que les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène ou les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène) et les mélanges de ces élastomères.

Plus préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition comprend en outre un plastifiant, de préférence choisi parmi les résines plastifiantes, les huiles d'extension et leurs mélanges.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel le taux de plastifiant est de 5 à 100 pce.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition est en outre dépourvue de zinc ou en contient moins de 0,5 pce, préférentiellement moins de 0,3 pce.

De manière préférentielle également, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, comprenant en outre un agent de couplage.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'agent de couplage est un polysulfure d'hydroxysilane répondant à la formule générale (IV) :

$$(HO)_a R(3-_a) Si — R' — S_x — R' — Si R_{(3-b)} (OH)_b \quad (IV)$$

dans laquelle :

- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone;
- les radicaux R', identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone;

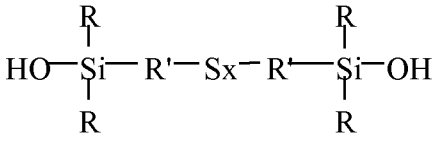
a et b, identiques ou différents, sont égaux à 1 ou 2;

- x est un nombre supérieur ou égal à 2.

Plus préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'agent de couplage est un mono-hydroxysilane dans lequel a et b sont égaux à 1.

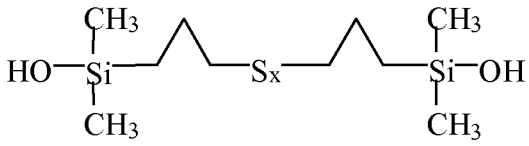
Plus préférentiellement encore, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel les radicaux R sont choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en CrC_6, les cycloalkyles en C_5-C_8 ou un radical phényle ; les radicaux R' sont choisis parmi les alkylènes en C_1-C_{18} ou les arylènes en C_6-Ci_2. Plus particulièrement, les radicaux R sont choisis parmi les alkyles en CrC_6 et les radicaux R' parmi les alkylènes en C1-C10.

Très préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'hydroxysilane est un polysulfure de mono-hydroxysilane de formule (V):



(V)

dans laquelle les radicaux R sont des alkyles en C1-C3, de préférence le méthyle ; les radicaux R' des alkylènes en C1-C4, de préférence méthylène, éthylène ou propylène ; x est supérieur ou égal à 2. Plus particulièrement, l'hydroxysilane est un polysulfure de bis- (propyldiméthylsilanol) de formule particulière (Va):



(Va)

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition comprenant le composé triazine de formule (la) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) est la composition d'une couche de pneumatique choisie dans le groupe constitué de tout ou partie de la bande de roulement, de tout ou partie de la ceinture de pneumatique et leurs combinaisons.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition comprenant le composé triazine de formule (la) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) est celle de tout ou partie de la bande de roulement.

Le pneumatique selon l'invention pourra comporter la composition décrite ci-dessus dans une ou plusieurs de ses différentes couches, telles que par exemple la bande de roulement, les nappes de la ceinture de pneumatique, la nappe carcasse ou tout autre couche. Au sens de la présente demande, la bande de roulement de pneumatique désigne la couche de caoutchouc au contact du sol, toute entière (c'est-à-dire sur toute son épaisseur) ou une partie de cette dernière (incluant la sous-couche), notamment lorsqu'elle est composée de plusieurs couches.

Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la composition comprenant le composé triazine de formule (la) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) est la composition d'une couche de pneumatique choisie dans le groupe constitué de tout ou partie de la bande de roulement, de tout ou partie de la ceinture de pneumatique et leurs combinaisons.

De manière préférentielle, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la composition précisée est celle de tout ou partie de la bande de roulement.

Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agraire, ou de manutention.

I- Constituants de la composition

Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base des constituants suivants : au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement de la silice, un système de vulcanisation comprenant un composé triazine de formule générale (la) ou (Ib), et une amine primaire de formule (II), ladite composition étant dépourvue ou comprenant moins de 0,5 pce de dérivé guanidique.

Dans les formules qui précèdent et qui suivent, la flèche (->) désigne le point d'attachement des groupes A sur l'atome de soufre de la formule (la) ou (Ib).

Par l'expression «composition à base de» il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

1-1 Elastomère diénique

Les compositions peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

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

Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères dièmes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (dièmes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de dièmes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (dièmes conjugués) qui est supérieur à 50%.

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

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère dième conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs dièmes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une o oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère dième non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir

d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1 ,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1 ,3, le 2-méthyl-1 ,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1 ,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1 ,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1 ,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1 ,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1 ,3-butadiène, l'aryl-1 ,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés 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.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778, US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple

dans EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

Ces élastomères fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des élastomères non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un élastomère fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un élastomère couplés et/ou étoilés à l'étain (décrit dans WO 11/042507), ce dernier représentant un taux compris de 5 à 50%, par exemple de 25 à 50%.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -60°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les

polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

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

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

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

Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1 ,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -10°C et -55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1 ,4.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est un élastomère majoritairement isoprénique (c'est-à-dire dont la fraction massique d'élastomère isoprénique est la plus grande, comparée à la fraction massique des autres élastomères). Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - NR),

d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

Préférentiellement, selon un autre mode de réalisation, la composition de caoutchouc comprend de façon majoritaire (c'est-à-dire avec le taux massique le plus élevé), un élastomère diénique non isoprénique. Par « élastomère diénique non isoprénique », doit être compris au sens de la présente demande un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone) autres que l'isoprène. Ainsi, les élastomères diéniques non isopréniques au sens de la présente définition, comprennent donc également des copolymères comprenant de l'isoprène à titre de co-monomère. Le caoutchouc naturel et les homopolymères isopréniques (c'est-à-dire constitués de monomères isoprène fonctionnalisés ou non) sont exclus de la présente définition. Selon ce mode préférentiel de réalisation, tous les élastomères cités précédemment à l'exception du caoutchouc naturel et des polyisoprènes conviennent à titre d'élastomère diénique non isoprénique. Notamment, on pourra utiliser les élastomères diéniques non isopréniques choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Toujours selon ce mode de réalisation préférentiel, on comprendra qu'en cas de coupage d'élastomères, le taux total des élastomères dits « non isopréniques » doit être supérieur au taux total des élastomères choisis dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. Préférentiellement selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique non isoprénique est de plus de 50 pce, plus préférentiellement d'au moins 60 pce, de manière plus préférentielle d'au moins 70 pce, plus préférentiellement encore d'au moins 80 pce et de manière très préférentielle d'au moins 90 pce. En particulier selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique non isoprénique est très préférentiellement de 100 pce.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à haute Tg" présentant une Tg comprise entre -70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à basse Tg" comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

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

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

I-2 Charge renforçante

Le pneumatique selon l'invention comprend une composition qui contient, à titre majoritaire de la silice comme charge renforçante. Par charge renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend par charge renforçante majoritaire toute charge renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%.

L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

La fraction volumique de charge renforçante dans la composition de caoutchouc est

définie comme étant le rapport du volume de la charge renforçante sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé en additionnant le volume de chacun des constituants de la composition. La fraction volumique de charge renforçante dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de la charge renforçante sur la somme des volumes de chacun des constituants de la composition, typiquement, cette fraction volumique est comprise entre 10 % et 30 %, préférentiellement entre 15 % et 25%. D'une manière préférentielle équivalente, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 30 à 200 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce et de manière très préférentielle, de 50 à 135 pce.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant de 30 à 150 pce de silice, plus préférentiellement de 50 à 130 pce de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé en combinaison à la silice plus préférentiellement à un taux de 0,5 à 50 pce, encore plus préférentiellement de 1 à 20 pce (notamment entre 1 et 10 pce).

La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g, de préférence de 30 à 400 m^2/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m^2/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m^2/g.

Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre

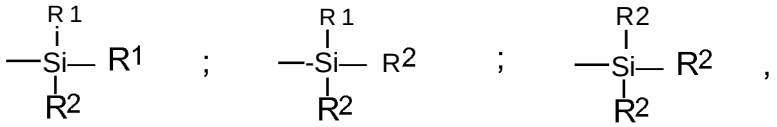
susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des aminés primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

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

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

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en **C1-C18** ou des groupements arylène en C_6-Ci_2, plus particulièrement des alkylènes en $C1$-$C1_0$, notamment en **C1-C4,** en particulier le propylène) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en **C1-C18,** cycloalkyle en C_5-Ci_8 ou aryle en C_6-Ci_8 (de préférence des groupes alkyle en CrC_6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en **C1-C4,** plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C1-C18 ou cycloalkoxyle en C_5-Ci_8 (de préférence un groupe choisi parmi alkoxyles en Ci-C_8 et cycloalkoxyles en C_5-C_8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en **C1-C4,** en particulier méthoxyle et éthoxyle).

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

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfurés (notamment disulfurés, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C-i-C $_4$)-alkyl (Ci-C_4)silyl-alkyl (CrC_4)), comme par exemple les polysulfurés 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 [(C2H$_5$0)3Si(CH$_2$)3S2]2 ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule [(C2H$_5$0)3Si(CH$_2$)3S]2. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfurés (notamment disulfurés, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl (Ci-C_4)-dialkyl (CrC_4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

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

En particulier, et de manière préférentielle, l'agent de couplage peut être un polysulfure d'hydroxysilane (tel que décrit dans les documents cités ci-dessus) répondant à la formule générale (IV):

$$(HO)_a\,R_{(3-a)}\,Si — R' — S_x — R' — Si\,R_{(3-b)}\,(OH)_b \quad (IV)$$

dans laquelle :

- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone;

- les radicaux R', identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone;
- a et b, identiques ou différents, sont égaux à 1 ou 2;
- x est un nombre supérieur ou égal à 2.

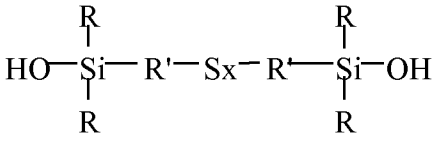
Les radicaux R, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, comportant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone, sont plus préférentiellement choisis parmi les alkyles, cycloalkyles ou aryles, en particulier parmi les alkyles en CrC $_6$, les cycloalkyles en C_5-C_8 et le radical phényle. Parmi ces radicaux, on citera notamment, à titre d'exemples, ceux choisis dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle, tert-butyle, n-pentyle, néopentyle, n-hexyle, 2-éthylhexyle, n-octyle, iso-octyle, cyclopentyle, cyclohexyle, 2-méthylcyclohexyle, phényle, toluyle, benzyle.

Plus préférentiellement encore, les radicaux R, identiques ou différents, sont des alkyles en **C1-C3** (à savoir méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle), tout particulièrement choisis parmi méthyle et éthyle.

Les radicaux R', identiques ou différents, substitués ou non substitués, sont de préférence des radicaux hydrocarbonés, saturés ou non saturés, comportant de 1 à 18 atomes de carbone, ces radicaux R' pouvant être interrompus au sein de la chaîne hydrocarbonée par au moins un hétéroatome tel que O, S ou N. Conviennent notamment des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en **C1-C4,** en particulier ceux choisis parmi méthylène, éthylène et propylène.

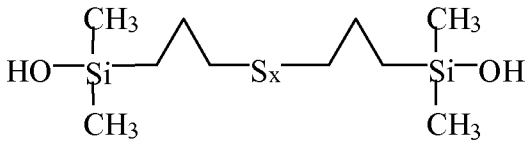
De préférence dans les polysulfures d'hydroxysilane répondant à la formule générale (IV), l'hydroxysilane est un mono-hydroxysilane c'est-à-dire que a et b sont égaux à 1. De préférence également, les radicaux R sont choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en CrC $_6$, les cycloalkyles en C_5-C_8 ou un radical phényle ; les radicaux R' sont choisis parmi les alkylènes en C1-C18 ou les arylènes en C_6-Ci $_2$, et plus particulièrement, les radicaux R sont choisis parmi les alkyles en CrC $_6$ et les radicaux R' parmi les alkylènes en C1-C10.

Ainsi, de manière très préférentielle, l'hydroxysilane est un polysulfure de mono-hydroxysilane de formule (V):



(V)

dans laquelle les radicaux R sont des alkyles en C1-C3, de préférence le méthyle ; les radicaux R' des alkylènes en C1-C4, de préférence méthylène, éthylène ou propylène ; x est supérieur ou égal à 2. Plus particulièrement, l'hydroxysilane peut être un polysulfure de bis- (propyldiméthylsilanol) de formule particulière (Va):



(Va)

Ce produit de formule (Va) correspond au produit D dans le document précédemment cité WO 02/31041 (ou US 2004/051210).

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 13 et encore plus préférentiellement entre 5 et 10 pce.

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

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

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut

citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

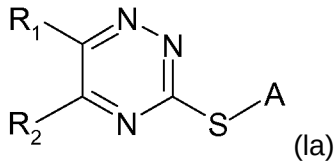
L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à 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.

1-3 Système de vulcanisation

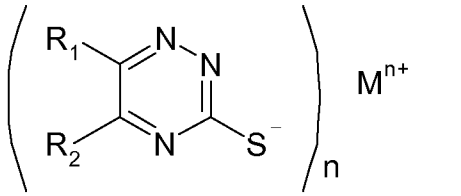
Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce lorsque la composition de l'invention est destinée, selon un mode préférentiel de l'invention, à constituer une bande de roulement de pneumatique.

Selon l'invention, le système de vulcanisation comprend, à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation, un ou plusieurs composés triazine choisis parmi les composés de formule (Ia) ou (Ib) suivantes :



(Ia)



(Ib)

où

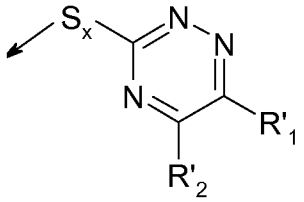
M^{n+} représente un cation métallique ou non métallique,

n représente un entier variant entre 1 et 4,

R1 et R2 représentent indépendamment H, un halogène, un groupe choisi par les groupes alcoxy et (C1-C10)alkylthio, ou un groupe hydrocarboné en C1-C25 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R1 pouvant former un cycle avec R2,

A est choisi parmi

- -H,
- un groupe



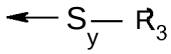
où

R'1 est identique à R1,

R'2 est identique à R2,

x est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

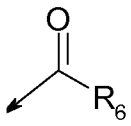
- un groupe



où R3 représente un groupe hydrocarboné en C1-C18 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un groupe CR'3R4R5, où R'3, R4 et R5 représentent indépendamment un groupe en C1-C17 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

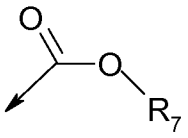
y est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe



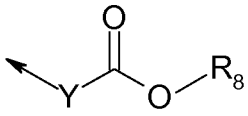
où R6 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



où R7 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

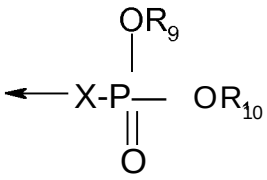
- un groupe



où Y est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

R8 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

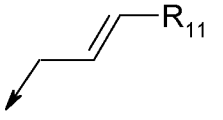
- un groupe



où X est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

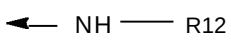
R9 et R10 représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



où R_{11} est H ou un groupe hydrocarboné en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe



où R12 représente un groupe alkyle en C_{1-25}, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_{3-10} ou aryles en C_6-Ci_2, ou encore R12 représente un groupe alkyle cyclique en C_{3-10}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_{1-25} ou aryles en C_6-Ci_2, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle constitué d'un ou plusieurs cycles.

Par groupe ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne.

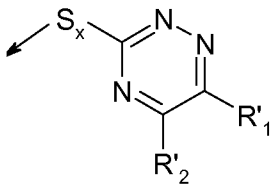
Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Selon un premier mode de réalisation, R1 et R2 représentent indépendamment H ou un groupe phényle.

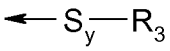
Selon un deuxième mode de réalisation, R2 représente un groupe phényle et R1 représente H.

Le ou les composés de formule (Ia) ou (Ib) sont avantageusement choisis parmi les composés dont le groupe A est choisi parmi

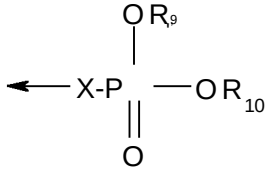
- le groupe



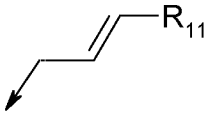
- le groupe



- le groupe



- le groupe



où x, R'1 , R'2, y, R3, X, R9, R10 et R11 sont tels que définis précédemment.

De préférence, les groupes R3 et R6 à R11 peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles, sous réserve d'éventuelles conditions explicitées précédemment pour chacun de ces groupements. De préférence également, les groupes R'3, R4 et R5 peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

De préférence, les groupes X et Y peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

Préférentiellement, le cation Mn+ peut être un cation métallique choisi parmi Zn2+, Cu2+, Na+, K+ et Li+. Préférentiellement également, le cation Mn+ peut être un cation non métallique tel qu'un ion ammonium, par exemple l'ion NMe4+, NH4+ ou H3NMe+.

Selon un mode de réalisation particulier, R'3, R4 et R5 représentent un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, R6 représente un alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un alkyle en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, R7 représente un alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un alkyle en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe

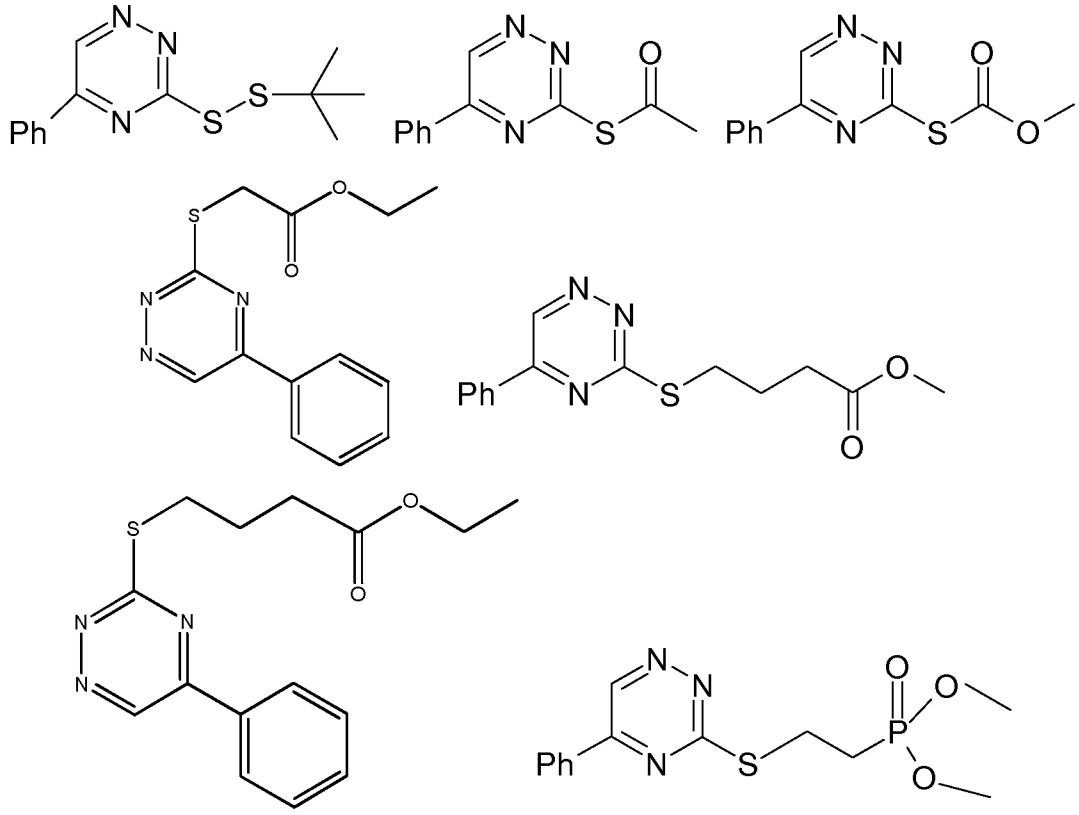
méthyle ou un groupe éthyle, ou bien R7 représente un groupe aralkyle tel que par exemple un groupe benzyle.

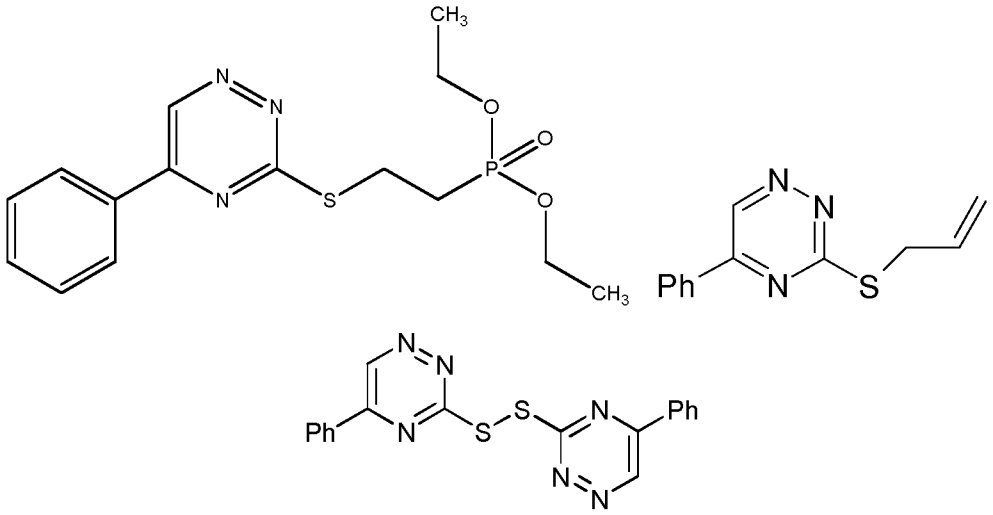
Selon un mode de réalisation particulier, Y représente un alkylène en C1-C4, plus préférentiellement un alkylène en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe propylène ou un groupe éthylène et R8 représente un alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un alkyle en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, X représente un alkylène en C1-C4, plus préférentiellement un alkylène en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe méthylène ou un groupe éthylène et R9 et R10 représentent indépendamment un alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un alkyle en C1-C3 et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

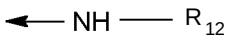
Selon un mode de réalisation particulier, R11 représente H.

A titre de composés de formule (Ia) ou (Ib) particuliers, on peut citer les composés suivants :





De préférence également, A est un radical de formule



dans laquelle

R_{12} représente un groupe alkyle en C1-C25, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_3-C_{10} ou aryles en C_6-C_{12}, ou un groupe alkyle cyclique en C_3-C_{10}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C1-C25 ou aryles en C_6-C_{12}, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement R_{12} représente un groupe cyclohexyle ou un groupe tertbutyle. De manière très préférentielle, R_{12} représente un cyclohexyle et R_1 représente H, R_2 représente un groupe phényle.

Ainsi, un composé de formule (Ia) préféré est celui dans lequel R_1 représente H, R_2 représente un groupe phényle et R_{12} représente un cyclohexyle. Dans ce cas, le composé triazine de formule (Ia) est la 3-[(cyclohexylamino)thio]-5-phényl-1,2,4-triazine.

Selon un autre mode de réalisation préféré, R_{12} représente un groupe tertbutyle. Ainsi, un autre composé (Ia) préféré est celui dans lequel R_1 représente l'hydrogène, R_2 représente un groupe phényle et R_{12} représente un groupe tertbutyle. Un tel composé est la 3-[(t-butylamino)thio]-5-phényl-1,2,4-triazine.

La synthèse des composés de formule (Ia) ou (Ib) est décrite dans les documents FR

2951 167, FR 2951 183 et FR 2974099, incorporés par référence pour ce qui concerne ces modes de préparations.

Le composé de formule (Ia) ou (Ib), c'est-à-dire le ou les composés de formule (Ia) ou (Ib) s'il y en a plusieurs, représentent généralement de 0,1 à 10 pce, préférentiellement de 0,1 à 7 pce, de préférence de 0,2 à 7 pce, de préférence encore de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce.

Les composés de formule (Ia) ou (Ib) peuvent avantageusement remplacer en tout ou partie les composés accélérateurs classiquement utilisés.

Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines (à condition d'en contenir moins de 0,5 pce) ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyldithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

En revanche, dans les pneumatiques selon l'invention, la composition comprenant le composé triazine de formule (Ia) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) nécessaires aux besoins de l'invention est dépourvue de dérivé guanidique ou en contient moins de 0,5 pce. Préférentiellement, la composition est soit totalement dépourvue de tels composés, soit qu'elle en contient moins de 0,45 pce, de préférence moins de 0,4 pce, plus préférentiellement moins de 0,3 pce, de manière préférentielle moins de 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce. Par « dérivé guanidique » on entend les composés organiques portant comme fonction principale une fonction guanidine, tels que ceux connus dans les compositions de pneumatique notamment comme

accélérateurs de vulcanisation, par exemple la diphénylguanidine (DPG) ou la diorthotolylguanidine (DOTG).

Selon un mode préférentiel, dans le pneumatique selon l'invention, la composition comprenant le composé triazine de formule (Ia) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) nécessaires aux besoins de l'invention est également dépourvue de zinc ou en contient moins de 0,5 pce, préférentiellement moins de 0,3 pce, plus préférentiellement moins de 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce.

1-4 Aminé primaire

Afin de remplacer avantageusement les dérivés guanidiques évoqués ci-dessus, le pneumatique selon l'invention comprend une aminé primaire de formule (II) :

$$R\text{-}NH_2 \quad (II)$$

dans laquelle R représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 24 atomes de carbone.

Préférentiellement, R représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 10 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 12 à 20 atomes de carbone et très préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone. Préférentiellement, R représente un groupement hydrocarboné linéaire.

Par groupement hydrocarboné, on entend au sens de la présente invention, un groupement comportant des atomes de carbone et d'hydrogène, saturé ou insaturé, tel qu'un groupement alkyle ou alkényle. De manière préférentielle, le groupement hydrocarboné comporte de 0 à 3 insaturations, préférentiellement, 0, 1 ou 2.

De manière préférentielle, le groupement hydrocarboné est saturé, il s'agit d'onc d'un groupement alkyle.

Alternativement, et préférentiellement également, ce groupement hydrocarboné est insaturé, il s'agit donc d'un groupement alkényle.

Préférentiellement, l'aminé primaire telle que définie ci-dessus peut être choisie parmi

les alkylamines linéaires. De manière très préférentielle, il s'agit de l'hexadécylamine ou de l'octadécylamine, et notamment de l'octadécylamine.

L'octadécylamine (ou stéarylamine) est commercialement disponible, par exemple sous forme de poudre chez un fournisseur comme Aldrich.

Préférentiellement, le taux d'amine primaire dans la composition est compris dans un domaine variant de 0,2 à 8 pce, plus préférentiellement de 0,3 à 7 pce, de préférence de plus de 0,5 pce à 5 pce et plus préférentiellement de 0,6 à 4 pce.

On peut noter que l'aminé primaire telle que définie ci-dessous est introduite sous forme de base libre, c'est-à-dire ne formant pas un sel avec un acide minéral ou organique.

1-5 Autres additifs possibles

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

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

Lorsqu'il est inclus dans la composition, le taux d'agent plastifiant total est préférentiellement supérieur ou égal à 5 pce, plus préférentiellement de 5 à 100 pce, en particulier de 10 à 80 pce, par exemple de 15 à 70 pce.

Selon un premier mode de réalisation préférentiel de l'invention, le plastifiant est une huile d'extension liquide à 20 °C, dit à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition

présente une Tg inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C.

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

Conviennent particulièrement les huiles d'extension choisies dans le groupe constitué par les huiles naphténiques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, les huiles MES *(Médium Extracted Solvates),* les huiles TDAE *(Treated Distillate Aromatic Extracts),* les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters non aqueux et non hydrosolubles, 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 azélaates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C_{18}, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

Préférentiellement, le taux d'huile d'extension est compris entre 2 et 50 pce, plus préférentiellement entre 3 et 40 pce, encore plus préférentiellement entre 5 et 35 pce.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, cet agent plastifiant est

une résine hydrocarbonée thermoplastique dont la Tg est supérieure à 0°C, de préférence supérieure à 20°C. Cette résine est un solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

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

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

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

La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

Les résines hydrocarbonées thermoplastiques peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C_9 (ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C_9

(ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un plastifiant liquide, par exemple une huile MES ou TDAE. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

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

- résines polylimonène : par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" (Mn=625 g/mol ; Mw=1010 g/mol ; Ip=1,6 ; Tg=72°C) ou par la société ARIZONA sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" (Mn=630 g/mol ; Mw=950 g/mol ; Ip=1,5 ; Tg=70°C) ;
- résines de copolymère coupe C_5/ vinylaromatique, notamment coupe C_5/ styrène ou coupe C_5/ coupe C_9 : par Neville Chemical Company sous les dénominations "Super Nevtac 78", "Super Nevtac 85" ou "Super Nevtac 99", par Goodyear Chemicals sous dénomination "Wingtack Extra", par Kolon sous dénominations "Hikorez T1095" et "Hikorez T1100", par Exxon sous dénominations "Escorez 2101" et "Escorez 1273" ;
- résines de copolymère limonène/ styrène : par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105" de la société DRT, par ARIZONA Chemical Company sous

dénominations "ZT1 15LT" et "ZT5100".

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

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, lorsqu'elle est incluse dans la composition, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris entre 5 et 50 pce, préférentiellement entre 7 et 40 pce, encore plus préférentiellement entre 10 et 35 pce. Préférentiellement également, le taux de résine plastifiante est compris entre 5 et 20 pce, et plus préférentiellement entre 5 et 15 pce.

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

II- Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions sont 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 thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au

cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301 .

La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les élastomères et les charges renforçantes (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients), à une température comprise entre 20°C et 100°C et, de préférence, entre 25°C et 100°C. Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température à 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de vulcanisation durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis afin d'obtenir des produits tels que flancs, nappe carcasse, nappes sommet (ou ceinture de pneumatique), bande de roulement, bourrage tringle, sous-couche de bande de roulement ou d'autres couches d'élastomères, préférentiellement la bande de roulement. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

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

vulcanisation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

III- Exemples de réalisation de l'invention

111-1 Préparation des exemples

Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit précédemment.

111-2 Caractérisation des exemples

Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

- Viscosité Mooney ou Plasticité Mooney (avant cuisson):

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton. mètre). Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

- Propriétés dynamiques (après cuisson):

Les propriétés dynamiques G^* et tan(5)max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de

déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1 % (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G*) et le facteur de perte (tan δ). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de tan δ observée ($tan(\hat{o})_{max}$), ainsi que l'écart de module complexe ($\Delta\Theta^*$) entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne). Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

111-3 Exemples

111-3-1 Exemple I

Cet exemple a pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions témoins à des compositions conformes à l'invention, c'est-à-dire comprenant un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement de la silice, un système de vulcanisation comprenant un composé triazine de formule générale (Ia), et une aminé primaire de formule (II), les compositions étant dépourvues ou contenant moins de 0,5 pce de dérivé guanidique.

Le composé de formule (Ia) utilisé dans l'exemple est celui dans lequel $\mathbf{R_1}$ représente H, $\mathbf{R_2}$ représente un groupe phényle et $\mathbf{R_{12}}$ représente un cyclohexyle, c'est-à-dire la 3-[(cyclohexylamino)thio]-5-phényl-1 ,2,4-triazine.

Notamment les compositions T-1 à T-2 et C-1 à C-4 ont été préparées et testées. La composition T 1 ne comprend ni le composé triazine de formule (Ia), ni l'aminé primaire de formule (II). La composition T-2 ne varie par rapport au premier témoin que par le remplacement de la CBS par un composé triazine de formule (Ia) (dans une quantité isomolaire), comme présenté dans le tableau 1. Les compositions C-1 à C-4 sont conformes à l'invention. La composition C-1 comprend le remplacement de la CBS par un composé triazine de formule (Ia) (dans une quantité isomolaire) et le remplacement de la DPG par l'octadécylamine (dans une quantité isomolaire) par rapport au témoin T-1 . La composition C-2 illustre un mode de réalisation dans lequel la composition est dépourvue de zinc. La composition C-3, quant à elle est identique à la composition C-1

dans laquelle on utilise un agent de couplage préféré. La composition C-4, quant à elle est identique à la composition C-3 dans laquelle l'oxyde de zinc a été supprimé.

Les compositions sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur externe à basse température (les cylindres constitutifs du mélangeur étant à environ 30°C).

Le tableau 2 ci-dessous donne les propriétés mesurées avant et après cuisson. Pour une meilleure compréhension et comparaison des essais, les résultats sont donnés en base 100, c'est-à-dire que la valeur expérimentale pour le témoin est ramenée à la valeur 100 puis les valeurs des essais sont données en fonction de cette base de 100 pour le témoin.

Tableau 1

Composition	T-1	T-2	C-1	C-2	C-3	C-4
SBR (1)	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	3	3	3	3	3	3
Silice (3)	110	110	110	110	110	110
Agent de couplage 1 (4)	8,8	8,8	8,8	8,8	-	-
Agent de couplage 2 (5)	-	-	-	-	6,5	6,5
Agents de protection (6)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Huile plastifiante (7)	12	12	12	12	12	12
Résine plastifiante (8)	46	46	46	46	46	46
Dérivé guanidique (9)	1,8	1,8	-	-	-	-
Octadécylamine	-	-	2,3	2,3	2,3	2,3
ZnO	1,2	1,2	1,2	-	1,2	-
Acide Stéarique	2	2	2	2	2	2
Soufre	1	1	1	1	1	1
CBS (10)	2,3	-	-	-	-	-
Composé triazine (11)	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

(1) 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

(2) Grade ASTM N234 (société Cabot)

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

(4) Agent de couplage : TESPT (« Si69 » de la société Evonik - Degussa)

(5) Agent de couplage : polysulfure de bis- (propyldiméthylsilanol) tel que décrit dans le document WO 02/31041 (ou US 2004/051210)

(6) N-(1 ,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys et Cire anti-ozone

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

(8) Résine C5/C9 « Escorez 1273 » de la société Exxon

(9) Diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys)

(10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

(1 1) 3-[(cyclohexylamino)thio]-5-phényl-1 ,2,4-triazine

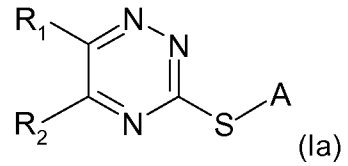
Tableau 2

Composition	T-1	T-2	C-1	C-2	C-3	C-4
Mooney (en base 100)	100	98	100	103	84	93
ΔG* (en base 100)	100	139	91	90	100	82
Tan (δ) max retour (en base 100)	100	103	89	92	105	100

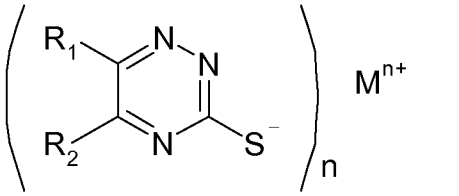
Par rapport aux compositions témoins, on note que les compositions C-1 à C-4 présentent une hystérèse réduite, comme attesté par des valeurs de tan (δ) max et $\Delta\Theta^*$ diminuées, et/ou un compromis hystérèse / processabilité à cru amélioré (valeur de Mooney plus faible).

REVENDICATIONS

1. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante composée majoritairement de silice, et un système de vulcanisation comprenant un composé de formule (Ia) ou (Ib) suivantes :



(Ia)



(Ib)

où

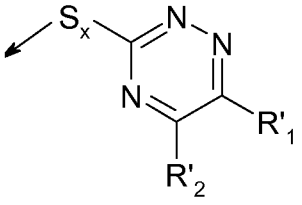
M^{n+} représente un cation métallique ou non métallique,

n représente un entier variant entre 1 et 4,

R1 et R2 représentent indépendamment H, un halogène, un groupe choisi par les groupes alcoxy et (C1-C10)alkylthio, ou un groupe hydrocarboné en C1-C25 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R1 pouvant former un cycle avec R2,

A est choisi parmi

- -H,
- un groupe



où

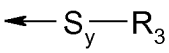
R'1 est identique à R1,

R'2 est identique à R2,

x est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus

préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

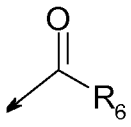
- un groupe



où R3 représente un groupe hydrocarboné en C1-C18 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un groupe CR'3R4R5, où R'3, R4 et R5 représentent indépendamment un groupe en C1-C17 éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

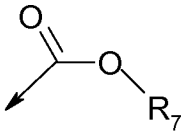
y est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe



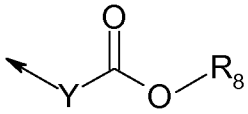
où R6 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



où R7 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

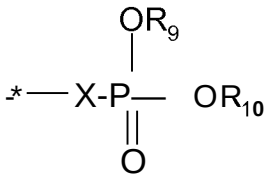
- un groupe



où Y est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

R8 est un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe

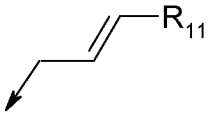


où X est une chaîne hydrocarbonée en C1-C18, éventuellement interrompue ou

substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

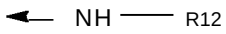
R9 et R10 représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C1-C18, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe



où R_{11} est H ou un groupe hydrocarboné en C_1-C_{18}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



où R_{12} représente un groupe alkyle en C_1-C_{25}, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_3-C_{10} ou aryles en C_6-C_{12}, ou encore R_{12} représente un groupe alkyle cyclique en C_3-C_{10}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_1-C_{25} ou aryles en C_6-C_{12}, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,

ladite composition comprenant en outre une aminé primaire de formule (II):

$$R\text{-}NH_2 \quad (II)$$

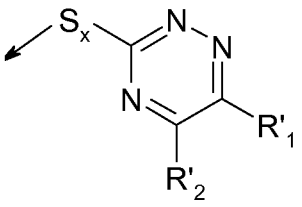
dans laquelle R représente un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 24 atomes de carbone, ladite composition étant dépourvue ou comprenant moins de 0,5 pce de dérivé guanidique.

2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel ladite composition comprend un composé triazine de formule générale (Ia) ou (Ib) caractérisée en ce que R_1 et R_2 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe phényle.

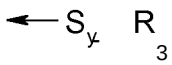
3. Pneumatique selon la revendication 2, caractérisé en ce que R_1 représente un hydrogène et R_2 représente un groupe phényle.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le groupe A est choisi parmi

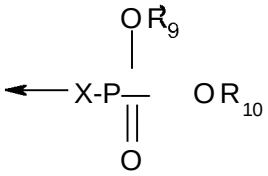
- le groupe



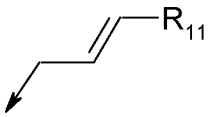
- le groupe



- le groupe



- le groupe



où x, R'1 , R'2, y, R3, X, R9, R10 et R11 sont tels que définis à la revendication 1.

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes R_3 et R_6 à R_{11} sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

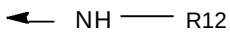
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes X et Y sont choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que M^{n+} est un cation métallique choisi parmi Zn^{2+}, Cu^{2+}, Na^+ , K^+et Li^+.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que M^{n+} est un cation non métallique.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en

ce que A est un groupe



où R_{12} représente un groupe alkyle en C_{1-C25}, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_{3}-C_{10} ou aryles en C_6-C_{12}, ou encore R_{12} représente un groupe alkyle cyclique en C_{3}-C_{10}, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_{1-C25} ou aryles en C_6-C_{12}, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

10. Pneumatique selon la revendication 9 caractérisé en ce que R_{12} représente un groupe cyclohexyle ou un groupe tertbutyle.

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé triazine représente de 0,1 à 10 pce, préférentiellement de 0,1 à 7 pce, de préférence de 0,2 à 7 pce, de préférence encore de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite composition contient moins de 0,45 pce de dérivé guanidique, et de préférence moins de 0,4 pce.

13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le taux d'amine primaire est de 0,2 à 8 pce, de préférence de plus de 0,3 pce à 7 pce.

14. Pneumatique selon la revendication 13 dans lequel le taux d'amine primaire est de 0,5 à 5 pce, de préférence de plus de 0,6 pce à 4 pce.

15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'aminé primaire de formule (II) porte un radical R qui représente un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 22 atomes de carbone.

16. Pneumatique selon la revendication 15 dans lequel l'aminé primaire de formule

(II) est telle que R représente un groupement hydrocarboné comprenant de 12 à 20 atomes de carbone et de préférence de 14 à 20 atomes de carbone.

17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'aminé primaire de formule (II) porte un radical R qui représente un groupement hydrocarboné linéaire.

18. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'aminé primaire de formule (II) porte un radical R qui représente un groupement alkyle ou un groupement alkényle.

19. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes dans lequel le taux de silice est de 30 à 150 pce.

20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comprend du noir de carbone, à titre minoritaire.

21. Pneumatique selon la revendication 20 dans lequel le taux de noir de carbone est de 0,5 à 50 pce.

22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

23. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique est composé majoritairement d'élastomère diénique non isoprénique.

24. Pneumatique selon la revendication 23 dans lequel l'élastomère diénique est composé de 100 pce d'élastomère diénique non isoprénique.

25. Pneumatique selon l'une des revendications 23 ou 24, dans lequel l'élastomère diénique non isoprénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

26. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition comprend en outre un plastifiant, de préférence choisi parmi les résines plastifiantes, les huiles d'extension et leurs mélanges.

27. Pneumatique selon la revendication 26 dans lequel le taux de plastifiant est de 5 à 100 pce.

28. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition est en outre dépourvue de zinc ou en contient moins de 0,5 pce, préférentiellement moins de 0,3 pce.

29. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes comprenant en outre un agent de couplage.

30. Pneumatique selon la revendication 29 dans lequel l'agent de couplage est un polysulfure d'hydroxysilane répondant à la formule générale **(IV) :**

$$\mathbf{(HO)_a\ R_{(3-a)}\ Si — R' — S_x — R' — Si\ R_{(3-b)}\ (OH)_b\ (IV)}$$

dans laquelle :

- les radicaux **R,** identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 15 atomes de carbone;
- les radicaux **R',** identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone;

a et b, identiques ou différents, sont égaux à 1 ou 2;

- x est un nombre supérieur ou égal à 2.

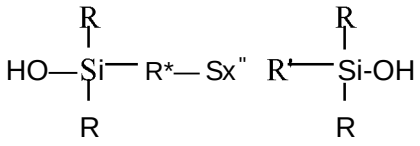
31. Pneumatique selon la revendication 30 dans lequel l'agent de couplage est un mono-hydroxysilane dans lequel a et b sont égaux à 1.

32. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 30 ou 31 dans lequel le polysulfure d'hydroxysilane répondant à la formule générale **(IV)** est tel que les radicaux **R** sont choisis parmi les alkyles en C1-C6, les cycloalkyles en C5-C8 ou un radical phényle ; les radicaux **R'** sont choisis parmi les alkylènes en C1-C18 ou les arylènes en C6-C12.

33. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 30 à 32 dans lequel le polysulfure d'hydroxysilane répondant à la formule générale **(IV)** est tel que les

radicaux R sont choisis parmi les alkyles en C1-C6 et les radicaux R' parmi les alkylènes en C1-C10.

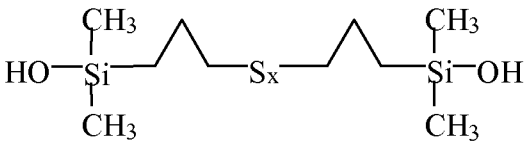
34. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 30 à 33 dans lequel l'hydroxysilane est un polysulfure de mono-hydroxysilane de formule (V):



(V)

dans laquelle les radicaux R sont des alkyles en CrC_3, de préférence le méthyle ; les radicaux R' des alkylènes en CrC_4, de préférence méthylène, éthylène ou propylène ; x est supérieur ou égal à 2.

35. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 30 à 34 dans lequel l'hydroxysilane est un polysulfure de bis- (propyldiméthylsilanol) de formule particulière (Va):



(Va)

36. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition comprenant le composé triazine de formule (la) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) est la composition d'une couche de pneumatique choisie dans le groupe constitué de tout ou partie de la bande de roulement, de tout ou partie de la ceinture de pneumatique et leurs combinaisons.

37. Pneumatique selon la revendication 36 dans lequel la composition comprenant le composé triazine de formule (la) ou (Ib) et l'aminé primaire de formule (II) est celle de tout ou partie de la bande de roulement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/36 C08K5/17 C08K5/3492 C08K5/5419 C08L7/Q0
CO8L9/Q0 C08K5/0O B60C1/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) orto both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08L C07D B6QC

Documentation searched otherthan minimum documentation to the extent that such documents are included in thefields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000 017107 A (SUMIT0M0 RUBBER IND) 18 January 2000 (2000-01-18)	1-37
A	W0 2012/140255 A2 (MICHELIN & CI E [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH] ; VEYLAND ANNE [FR] ; SEEB0) 18 October 2012 (2012-10-18)	1-37
A	FR 2 951 167 AI (MICHELIN SOC TECH [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 Apri l 2011 (2011-04-15)	1-37
A. P	W0 2013/092523 AI (MICHELIN & CI E [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 June 2013 (2013-06-27)	1-37

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the gênerai state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on orafter the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) orwhich is cited to establish the publication date of another citation or other spécial 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 ortheory underlying the invention

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 October 2014	24/10/2014

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/058428

Patent document cited in searoh report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000017107 A	18--01--2000	JP 4318329 B2	19-08-2009
		JP 2000017107 A	18-01-2000
Wo 2012140255 A2	18--10--2012	CN 103619936 A	05-03-2014
		EP 2697302 A2	19-02-2014
		FR 2974099 Al	19-10-2012
		JP 2014515776 A	03-07-2014
		US 2014100323 Al	10-04-2014
		Wo 2012140255 A2	18-10-2012
FR 2951167 Al	15--04--2011	CN 102574820 A	11-07-2012
		EA 201270390 Al	28-09-2012
		EP 2486022 Al	15-08-2012
		FR 2951167 Al	15-04-2011
		JP 2013507342 A	04-03-2013
		US 2013053559 Al	28-02-2013
		wo 2011042521 Al	14-04-2011
Wo 2013092523 Al	27--06--2013	CN 104011123 A	27-08-2014
		EA 201491225 Al	30-09-2014
		EP 2794748 Al	29-10-2014
		FR 2984896 Al	28-06-2013
		wo 2013092523 Al	27-06-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/058428

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08K3/36 C08K5/17 C08K5/3492 C08K5/5419 CO8L7/00
CO8L9/Q0 C08K5/0O B6OC1/O0
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 C07D 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 , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2000 017107 A (SUMIT0M0 RUBBER IND) 18 janvier 2000 (2000-01-18)	1-37
A	W0 2012/140255 A2 (MICHELIN & CI E [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH] ; VEYLAND ANNE [FR] ; SEEB0) 18 octobre 2012 (2012-10-18)	1-37
A	FR 2 951 167 Al (MICHELIN SOC TECH [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 avri l 2011 (2011-04-15)	1-37
A. P	W0 2013/092523 Al (MICHELIN & CI E [FR] ; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 jui n 2013 (2013-06-27)	1-37

☐ 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'appartenenant 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 octobre 2014	24/10/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohner, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2014/058428

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet (s)	Date de publication
JP 2000017107 A	18--01--2000	JP 4318329 B2	19-08-2009
		JP 2000017107 A	18-01-2000
Wo 2012140255 A2	18--10--2012	CN 103619936 A	05-03-2014
		EP 2697302 A2	19-02-2014
		FR 2974099 Al	19-10-2012
		JP 2014515776 A	03-07-2014
		US 2014100323 Al	10-04-2014
		Wo 2012140255 A2	18-10-2012
FR 2951167 Al	15--04--2011	CN 102574820 A	11-07-2012
		EA 201270390 Al	28-09-2012
		EP 2486022 Al	15-08-2012
		FR 2951167 Al	15-04-2011
		JP 2013507342 A	04-03-2013
		US 2013053559 Al	28-02-2013
		wo 2011042521 Al	14-04-2011
Wo 2013092523 Al	27--06--2013	CN 104011123 A	27-08-2014
		EA 201491225 Al	30-09-2014
		EP 2794748 Al	29-10-2014
		FR 2984896 Al	28-06-2013
		wo 2013092523 Al	27-06-2013