

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 049 607**

(21) Nº d'enregistrement national :

**16 52792**

(51) Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 9/06** (2017.01), C 08 L 45/00, C 08 K 3/36, 3/  
04, B 60 C 1/00

(12)

## BREVET D'INVENTION

**B1**

(54) COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RESINE HYDROCARBONEE SPECIFIQUE.

(22) Date de dépôt : 31.03.16.

(30) Priorité :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.10.17 Bulletin 17/40.

(45) Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 16.03.18 Bulletin 18/11.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

(71) Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

(72) Inventeur(s) : DE GAUDEMARIS BENOIT et HUT Alain.

(73) Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

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



[001] L'invention est relative aux compositions, notamment pour pneumatiques et plus particulièrement aux compositions comprenant une résine hydrocarbonée spécifique pour améliorer la compatibilité de la résine avec les élastomères, en 5 particulier avec les élastomères de très basse température de transition vitreuse (Tg).

[002] Il est connu dans l'état de l'art que les élastomères de basse Tg permettent une amélioration de la performance en abrasion (WO 2015/043902). Cependant ces élastomères de basse Tg ont une compatibilité faible avec les résines hydrocarbonées, plastifiantes, utilisées usuellement dans les pneumatiques, ce qui ne permet pas de les 10 utiliser facilement et de manière optimale dans des compositions pour pneumatique qui puissent présenter le meilleur compromis entre les performances difficiles à réunir en même temps, que sont la résistance à l'usure, l'adhérence, qui doivent être élevées et la résistance au roulement qui doit être faible afin de minimiser la consommation de carburant.

[003] Ainsi, il est intéressant aujourd'hui pour les industriels du pneumatique de trouver des formules qui permettent d'améliorer l'équilibre de toutes ces performances, notamment en améliorant la compatibilité des élastomères avec les résines hydrocarbonées plastifiantes.

[004] Le document WO 2013/176712 décrit des résines de type cyclopentadiène / 20 dicyclopentadiène / méthylcyclopentadiène diverses, présentant des masses et des points de ramollissement spécifiques. Dans ce document, ces résines sont utilisées à un taux de 12 pce dans les exemples pour améliorer l'adhérence sur sol humide.

[005] A présent, les Demanderesses ont montré qu'une composition particulière 25 comprenant un élastomère spécifique et une résine hydrocarbonée spécifique permet d'obtenir des compositions présentant une adhérence élevée et une faible résistance au roulement.

[006] L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant de 50 à 100 pce d'un ou plusieurs copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique 30 compris entre 0 et 5% en poids et une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C, une charge renforçante, un système de réticulation et une résine hydrocarbonée, éventuellement hydrogénée, majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, ladite résine hydrocarbonée

- 2 -

présentant une masse moléculaire moyenne Mz inférieure à 2000 g/mol et une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que :

$$Tg \geq 80 - 2 * (\%HA)$$

où %HA représente le taux de proton aromatique de ladite résine, le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 15 à 150 pce.

[007] L'invention concerne de préférence une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une Mz inférieure à 1500 g/mol. De préférence ladite résine hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que  $Tg \geq 85 - 2 * (\%HA)$ . De préférence encore, ladite résine hydrocarbonée présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 1,7, de préférence inférieur à 1,6. Préférentiellement, la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 50%, préférentiellement compris dans un domaine allant de 0% à 20%, de préférence de 0% à 15%. Selon un mode préférentiel, la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 5%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 4%, de préférence de 0% à 2%, et plus préférentiellement de 0%. Selon un autre mode préférentiel, la résine présente un taux de proton aromatique compris dans un domaine allant de 3% à 15%, de préférence de 5% à 10%. De préférence également, la résine présente un taux de proton éthylénique inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,1%. Plus préférentiellement, la résine ne comprend pas de motif éthylénique.

[008] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique représentent un taux total de 75 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, mieux, de 100 pce. Préférentiellement, le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C. Préférentiellement également, le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent une viscosité Mooney comprise dans un domaine allant de 50 à 80. De préférence, le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent un taux d'unité vinylaromatique de 1 à 4% en poids par rapport au poids total du copolymère, ainsi qu'un taux d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15% en poids, de préférence allant de 10 à 15% en poids. De manière préférée, le monomère vinylaromatique du ou des copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique est le styrène. De manière préférée également, au moins 70 % en poids dudit

- 3 -

copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé. Dans ce cas, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est préférentiellement fonctionnalisé par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur 5 ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium. Préférentiellement, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit copolymère de butadiène et de monomère 10 vinylaromatique comprend plus de 0 et jusqu'à 30%, de préférence entre 0 et 20 % en poids, par rapport au poids total de copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.

**[009]** De manière préférentielle, l'invention concerne une composition telle que 15 définie ci-dessus dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers. De préférence, le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 40 à 160 pce. Selon un mode de réalisation préféré, la charge renforçante majoritaire est de la silice, de préférence à un taux compris dans un 20 domaine allant de 40 à 150 pce. De préférence selon ce mode de réalisation préféré, la composition comprend en outre, à titre minoritaire du noir de carbone, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce.

**[0010]** De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine 25 allant de 25 à 120 pce, de préférence de 40 à 115 pce.

**[0011]** L'invention concerne également un pneumatique comprenant une composition telle que définie ci-dessus, de préférence dans tout ou partie de sa bande de roulement.

**[0012]** Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les 30 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

[0013] Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins un élastomère comprenant de 90 à 100 pce d'un ou plusieurs copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids et une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, une charge renforçante, un système de réticulation et une résine hydrocarbonée, éventuellement hydrogénée, majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, ladite résine hydrocarbonée présentant une masse moléculaire moyenne Mz inférieure à 2000 g/mol et une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que :

$$Tg \geq 80 - 2 * (\%HA)$$

où %HA représente le taux de proton aromatique de ladite résine, le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 15 à 150 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).

[0014] 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.

[0015] 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).

[0016] Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un polymère majoritaire est le polymère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des polymères dans la composition. De la même manière, une charge dite

- 5 -

majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul polymère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux polymères, le polymère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des 5 polymères. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0017] Lorsqu'on fait référence à une unité (ou monomère) « majoritaire » au sein d'un même composé (ou polymère), on entend au sens de la présente invention, que cette unité (ou monomère) est majoritaire parmi les unités (ou monomères) formant le 10 composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celle qui représente la plus grande fraction, en masse parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère). Ainsi, par exemple, une résine majoritairement composée d'unités cyclopentadiène est une résine dans laquelle les unités cyclopentadiène représentent la plus grande quantité en masse, parmi toutes les unités composant ladite résine. De 15 la même manière, une résine majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers est une résine dans laquelle la somme des unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, 20 représentent le plus grand nombre en masse parmi toutes les unités composant ladite résine. Dit autrement, un monomère « majoritaire » est un monomère qui représente la fraction massique la plus grande dans le polymère. Au contraire, un monomère « minoritaire » est un monomère qui ne représente pas la fraction molaire la plus grande dans le polymère.

25 [0018] Dans la présente demande, lorsqu'il est fait référence à un rapport des quantités d'un composé A et d'un composé B, ou un rapport entre le taux d'un composé A et le taux d'un composé B, il s'agit toujours du rapport au sens mathématique de la quantité de composé A sur la quantité de composé B.

30 I-1 Elastomère

[0019] La composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

- 6 -

[0020] 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 diènes (monomères porteurs de 5 deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0021] 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 diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique 10 (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles); c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la 15 catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insature" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0022] Ces définitions étant données, et comme bien connu de l'homme de l'art, on entend plus particulièrement par élastomère diénique:

- 20 (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- 25 (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α-oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène 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'éthyldène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 30 (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.

[0023] Pour les besoins de l'invention, la composition de la bande de roulement comprend, un élastomère comprenant de 90 à 100 pce d'un ou plusieurs copolymères

- 7 -

de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids et une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C. Ainsi, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique peuvent contenir de 95 à moins de 100% en poids d'unités diéniques 5 et de plus de 0 à 5% en poids d'unités vinylaromatiques.

[0024] 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. De préférence le monomère vinylaromatique du 10 copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est le styrène.

[0025] 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, 15 séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution. Dans le cas d'un copolymère à base d'un diène et d'un vinyl aromatique, notamment contenant du butadiène et du styrène, préférentiellement les deux monomères sont répartis statistiquement.

[0026] Ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique peut être 20 couplé et/ou étoilé ou fonctionnalisé par un groupement introduit via un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation connu de l'homme de l'art. Ce groupement peut se situer en bout de chaîne élastomère principale linéaire. On dira alors que l'élastomère diénique est fonctionnalisé en bout ou en extrémité de chaîne. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction d'un élastomère vivant sur un 25 agent de fonctionnalisation, c'est à dire toute molécule au moins monofonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

[0027] Ce groupement peut se situer dans la chaîne élastomère principale linéaire. On 30 dira alors que l'élastomère diénique est couplé ou encore fonctionnalisé en milieu de chaîne, par opposition à la position "en bout de chaîne" et bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu de la chaîne élastomère. C'est généralement un élastomère obtenu par réaction de deux chaines de l'élastomère vivant sur un agent de couplage, c'est à dire toute molécule au moins difonctionnelle, la fonction étant tout

type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

- [0028] Ce groupement peut être central, auquel n chaînes élastomères ( $n > 2$ ) sont liées formant une structure en étoile. On dira alors que l'élastomère diénique est étoilé.
- 5 C'est généralement un élastomère obtenu par réaction de n chaînes de l'élastomère vivant sur un agent d'étoilage, c'est à dire toute molécule multifonctionnelle, la fonction étant tout type de groupement chimique connu par l'homme de l'art pour réagir avec un bout de chaîne vivant.

- [0029] L'homme du métier comprendra qu'une réaction de fonctionnalisation avec un agent comprenant plus d'une fonction réactive vis-à-vis de l'élastomère vivant, résulte en un mélange d'espèces fonctionnalisées en bout de chaîne et en milieu de chaîne, constituant les chaînes linéaires de l'élastomère fonctionnalisé, ainsi que le cas échéant d'espèces étoilées. Selon les conditions opératoires, principalement le rapport molaire de l'agent de fonctionnalisation aux chaînes vivantes, certaines espèces sont 15 majoritaires dans le mélange.

[0030] Préférentiellement pour les besoins de l'invention, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique présente une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C.

- [0031] De préférence également, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique présente une viscosité Mooney comprise dans un domaine allant de 20 50 à 80. Dans la présente description, on entend par viscosité Mooney, la viscosité Mooney ML(1+4)100 °C d'un composé, notamment du copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique utile à l'invention, mesurée selon la norme ASTM D1646.

- [0032] Selon un mode de réalisation préféré, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique présente un taux d'unité vinylaromatique de 1 à 4% en poids par rapport au poids total du copolymère, ainsi qu'un taux d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15% en poids, de préférence allant de 10 à 25 15% en poids.

- [0033] De préférence, au moins 70 % en poids dudit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé, préférentiellement par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir 30 avec une charge renforçante, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique avec l'intermédiaire de l'atome de silicium. Préférentiellement, ledit copolymère de

- 9 -

butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne. La microstructure de ces élastomères peut être déterminée par la présence ou non d'un agent polaire et les quantités d'agent polaire employées lors de l'étape de polymérisation anionique. Préférentiellement, lorsque l'élastomère diénique 5 est à base d'un diène et de styrène, un agent polaire est utilisé lors de l'étape de polymérisation dans des quantités telles qu'il favorise la répartition statistique du styrène le long des chaînes polymères tout en conservant le taux de liaisons -1,2 de préférence entre 8% et 15%, de préférence de 10 à 15%.

[0034] On entend par "groupe alcoxysilane interagissant de manière privilégiée avec la 10 charge renforçante" ou "fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante", tout groupe alcoxysilane ou fonction autre, préférentiellement amine, capable de former, au sein d'une composition de caoutchouc renforcée au moyen d'une charge, une liaison physique ou chimique avec ladite charge. Cette interaction peut s'établir par exemple par le biais de liaisons covalentes, hydrogène, ioniques et/ou électrostatiques 15 entre ladite fonction et des fonctions présentes sur des charges.

[0035] Le radical alcoxy du groupe alcoxysilane peut être de formule R'O-, où R' représente un groupe alkyle, substitué ou non substitué, en C1-C10, voire en C1-C8, de préférence un groupe alkyle en C1-C4, plus préférentiellement méthyle et éthyle.

[0036] L'autre fonction telle que mentionnée ci-dessus peut être par exemple une 20 amine, un thiol, un groupement polyéther ou polyoxyéthylène. A titre très préférentiel, l'autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une amine primaire, secondaire ou tertiaire. Cette variante de l'invention est particulièrement avantageuse du fait de l'amélioration des propriétés hystérétiques.

[0037] Dans la présente description, on entend par amine primaire ou secondaire une 25 amine primaire ou secondaire protégée ou non par un groupement protecteur connu de l'homme du métier.

[0038] A titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant 30 un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements méthylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-,

- 10 -

dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-.

**[0039]** De préférence, la fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante est une fonction amine tertiaire, de préférence diéthylamine ou diméthylamine.

5   **[0040]** Selon une variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante est directement liée à l'atome de silicium lui-même directement lié à l'élastomère diénique.

10   **[0041]** Selon une autre variante de l'invention, la fonction, préférentiellement amine primaire, secondaire ou tertiaire, susceptible d'interagir avec une charge renforçante et l'atome de silicium lié à l'élastomère diénique sont reliés entre eux par un groupement espaceur qui peut être un atome ou un groupe d'atomes. Le groupement espaceur peut être un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C1-C18, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C6-C18 et peut contenir un ou plusieurs radicaux aromatiques et/ou un ou plusieurs 15 hétéroatomes. Le radical hydrocarboné peut éventuellement être substitué.

20   **[0042]** De préférence, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique comprend plus de 0 et jusqu'à 30% en poids (plus préférentiellement entre 0 et 20 %), par rapport au poids total de copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.

**[0043]** De préférence, ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est présent à un taux total de 75 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, mieux, de 100 pce.

25   **[0044]** Lorsque la composition en comprend, les élastomères complémentaires des copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique peuvent être tous les élastomères connus de l'homme du métier et notamment un élastomère choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes naturels ou de synthèse, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène autres que ceux déjà nécessaires à l'invention et les mélanges de ces derniers. De préférence, ces 30 élastomères complémentaires sont choisis dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes naturels ou de synthèse, les copolymères d'isoprène et de monomère vinylaromatique, les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique ayant une Tg supérieure à -70°C, et les mélanges de ces derniers.

## I-2 Charge renforçante

- [0045] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une 5 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 la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge.
- [0046] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment 10 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 15 WO 97/36724 ou WO 99/16600).
- [0047] 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- 20 A-2008/003435.
- [0048] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs 25 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<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/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 30 surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0049] La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

- 12 -

- [0050]** 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 amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.
- 5      **[0051]** 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).
- [0052]** Convient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:
- 15      (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 C6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en C1-C4, en particulier le propylène) ;

20

  - Z répond à l'une des formules ci-après:
- $$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^1 \\ | \\ R^2 \end{array} & ; & \begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array} & ; & \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -Si-R^2 \\ | \\ R^2 \end{array} \end{array},$$
- dans lesquelles:
- les radicaux R1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C1-C18, cycloalkyle en C5-C18 ou aryle en C6-C18 (de préférence des groupes alkyle en C1-C6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C1-C4, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

25

  - les radicaux R2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C1-C18 ou cycloalkoxyle en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi alkoxydes en C1-C8 et cycloalkoxydes en C5-C8,

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

5 [0053] 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 ( $x = 2$ ).

10 [0054] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C1-C4)-alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le térasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)3S_2]^2$  ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)3S]^2$ . On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou térasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le térasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

15 20 [0055] A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera également les POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures 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 25 fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0056] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 1 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 14 pce.

30 [0057] 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.

5 [0058] 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.

10 [0059] Pour les besoins de l'invention, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 5 à 200 pce, plus préférentiellement de 40 à 160 pce. En dessous de 5 pce de charge, la composition pourrait ne pas être suffisamment renforcée tandis qu'au-dessus de 200 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.

15 [0060] De préférence, on utilise la silice comme charge majoritaire, de préférence, à un taux allant de 40 à 150 pce, plus préférentiellement de 90 à 150 pce ; et optionnellement du noir de carbone. Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de manière minoritaire, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce, plus préférentiellement de 0,5 à 10 pce, notamment de 1 à 5 pce.

### I-3 Système de réticulation

[0061] Dans la composition de l'invention, on peut utiliser tout type de système de réticulation connu de l'homme du métier pour les compositions de caoutchouc.

20 [0062] De préférence, le système de réticulation est un système de vulcanisation, c'est-à-dire 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 peuvent venir 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 diphenylguanidine).

[0063] 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.

30 [0064] 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 ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé

- 15 -

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  
5 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"), dibenzylidithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces  
10 composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

#### I-4 Résine hydrocarbonée spécifique

[0065] La composition selon l'invention comporte une résine hydrocarbonée spécifique.

15 [0066] Cette résine hydrocarbonée, éventuellement hydrogénée, est majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers.

20 [0067] De préférence, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton aromatique inférieur à 50%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 20%, de préférence de 0% à 15%.

[0068] Selon un mode de réalisation préférentiel, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton aromatique inférieur à 5%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 4%, de préférence de 0% à 2%, de préférence de 0%.

25 [0069] Selon un autre mode de réalisation, également préférentiel, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton aromatique compris dans un domaine allant de 3% à 15%, de préférence de 5% à 10%.

30 [0070] De préférence également, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un taux de proton éthylénique inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,1%. Plus préférentiellement, la résine ne comprend pas de motif éthylénique.

- 16 -

[0071] La résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente une masse moléculaire moyenne Mz inférieure à 2000 g/mol, de préférence inférieure à 1500 g/mol.

[0072] Egalement la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention possède 5 une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que  $Tg \geq 80 - 2 * (\%HA)$  - où %HA représente le taux de proton aromatique de ladite résine – de préférence telle que  $Tg \geq 85 - 2 * (\%HA)$ . La Tg est mesurée selon ASTM D3418 (1999).

[0073] De préférence, la résine hydrocarbonée utile aux besoins de l'invention présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 1,7, de préférence inférieur à 1,6.

10 [0074] Dans le commerce, il existe de nombreuses résines hydrocarbonées disponibles. Ces résines peuvent présenter des caractéristiques, notamment de composition chimique, de Mz, de Tg, de taux de proton aromatique ou encore d'Ip qui diffèrent selon les fournisseurs.

15 [0075] La macrostructure (Mw, Mn, Ip et Mz) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur la base des normes ISO 16014 (*Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size exclusion chromatography*), ASTM D5296 (*Molecular Weight Averages and molecular weight distribution of polystyrene by High performance size exclusion chromatography*), et DIN 55672 (chromatographie d'exclusion stérique).

20 [0076] Pour ces mesures, l'échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane non antioxydé jusqu'à une concentration de 1,5 g/l. La solution est filtrée avec un filtre téflon de porosité de 0,45 µm, en utilisant par exemple une seringue à usage unique montée d'un filtre. Un volume de 100 µl est injecté à travers un jeu de colonnes de chromatographie d'exclusion stérique. La phase mobile est éluée avec un débit de 1 ml/min. Les colonnes sont thermostatées dans un four à 35°C. La détection est assurée par un réfractomètre thermostaté à 35°C. La phase stationnaire des colonnes est à base d'un gel de polystyrène divinylbenzène à porosité maîtrisée. Les chaînes polymères sont séparées selon la taille qu'elles occupent quand elles sont solubilisées dans le solvant: plus elles occupent un volume important, moins 25 les pores des colonnes leur sont accessibles et plus leur temps d'élution est faible.

30 [0077] Une courbe d'étalonnage de Moore reliant le logarithme de la masse molaire (logM) au temps d'élution (te) est préalablement réalisée avec des étalons polystyrène, et modélisée par un polynome d'ordre 3 : Log (masse molaire de polystyrène) = a + b te + c te<sup>2</sup> + d te<sup>3</sup>.

- 17 -

**[0078]** Pour la courbe d'étalonnage on utilise des étalons de polystyrène à distributions moléculaires étroites (indice de polymolécularité,  $Ip$ , inférieur ou égal à 1,1). Le domaine de masses molaires de ces étalons s'étend de 160 à environ 70 000 g/mol. Ces étalons peuvent être rassemblés par « familles » de 4 ou 5 étalons ayant un incrément d'environ 0,55 en log de  $M$  entre chaque.

**[0079]** On peut utiliser des kits étalons certifiés (ISO 13885 et DIN 55672) comme par exemple les kits de vials de la société PSS (polymer standard service, référence PSS-pskitr1I-3), ainsi qu'un PS étalon supplémentaire de  $M_p = 162$  g/mol (Interchim, référence 178952). Ces kits se présentent sous la forme de 3 vials contenant chacun une famille de polystyrène étalons dans des quantités adaptées :

- Vial noir :  $M_p = 1\ 220, 4\ 850, 15\ 500$  et  $67\ 500$  g/mol.
- Vial bleu :  $M_p = 376, 3\ 470, 10\ 400, 46\ 000$  g/mol.
- Vial jaune :  $M_p = 266, 1\ 920, 7\ 200, 28\ 000$  g/mol.
- PS162 :  $M_p = 162$  g/mol

**[0080]** Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), en masse ( $M_w$ ), la  $M_z$ , et la polydispersité de la résine analysée sont calculées à partir de cette courbe d'étalonnage. C'est pourquoi, on parle de masses molaires relatives à un étalonnage polystyrène.

**[0081]** Pour le calcul des masses moyennes et de l' $Ip$ , on définit sur le chromatogramme correspondant à l'injection de l'échantillon les bornes d'intégration de l'élution du produit. On « découpe » le signal réfractométrique défini entre les 2 bornes d'intégration toutes les secondes. On relève pour chacune des "découpages élémentaires", le temps d'élution  $t_i$  et l'aire du signal du détecteur  $A_i$ .

**[0082]** On rappelle ici que :  $Ip = M_w/M_n$  avec  $M_w$  masse moléculaire moyenne en poids, et  $M_n$  masse moléculaire en nombre. On rappelle également que les masses  $M_w$ ,  $M_n$  et  $M_z$  sont des masses moyennes calculées d'après les formules ci-dessous :

$$M_Z = \frac{\sum A_i * M_i^2}{\sum A_i * M_i}$$

- 18 -

$$Mn = \frac{\sum At}{\sum \frac{At}{Mi}}$$

$$Mw = \frac{\sum At * Mi}{\sum At}$$

dans lesquelles  $At$  est l'amplitude du signal du détecteur refractométrique correspondant à la masse  $Mi$  et au temps d'élution  $ti$ .

**[0083]** Le matériel utilisé pour la mesure de SEC est une chaîne de chromatographie en phase liquide par exemple la chaîne Alliance 2690 de WATERS comprenant une pompe, un dégazeur et un injecteur ; un réfractomètre différentiel (par exemple le réfractomètre 2410 de WATERS), un logiciel d'acquisition et de traitement des données, par exemple le logiciel EMPOWER de WATERS, un four à colonnes, par exemple le WATERS « columns Heater Module » et 4 colonnes montées en série dans l'ordre suivant :

Numéro	Marque	Domaine de masses molaires (g/mol)	Longueur (mm)	Diamètre interne (mm)	Taille des particules ( $\mu m$ )	Désignation commerciale	Références (à titre indicatif)
Colonnes 1 et 2	Polymer Laboratories	200 - 400000	300	7,5	5	MIXED-D	PL1110-6504
Colonnes 3 et 4	Polymer Laboratories	200 - 30000	300	7,5	3	MIXED-E	PL1110-6300

**[0084]** Le taux de proton aromatique (%HA) et le taux de proton éthylénique (%HE) sont mesurés par RMN 1H. Cette détermination est réalisée par rapport à l'ensemble des signaux détectés. Ainsi, les résultats obtenus sont exprimés en % d'aire de pic.

**[0085]** Les échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>) à raison d'environ 10mg de résine dans environ 1mL de solvant. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz Bruker équipé d'une sonde "large bande" BBO z-grad 5 mm Bruker. L'expérience RMN 1H utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. 64 accumulations sont réalisées à température ambiante. Les déplacements chimiques sont calibrés par rapport à l'impureté protonée du chloroforme deutéré ; δppm 1H à 7,20 ppm. Les signaux RMN 1H des protons aromatiques sont situés entre 8,5ppm et 6,2ppm. Les

- 19 -

protons éthyléniques quant à eux engendrent des signaux entre 6,2ppm et 4,5ppm. Enfin, les signaux correspondant aux protons aliphatiques sont situés entre 4,5ppm et 0ppm. Les aires de chaque catégorie de protons sont rapportées à la somme de ces aires pour ainsi donner une répartition en % d'aire de chaque catégorie de protons.

- 5 [0086] Les résines ci-dessous, disponibles dans le commerce, ont été analysées avec les méthodes décrites ci-dessus pour déterminer leurs caractéristiques, le tableau 1 récapitule les résultats obtenus.

Tableau 1

Résine	Référence commerciale	Fabricant résine	Nature chimique	Mz (g/mol)	Tg résine (°C)	%HA (%)	%HE (%)	Ip	80 – 2 *(%HA) (°C)
Résine 1	E5600	Exxon Mobil	DCPD – C9 hydrogénée	1337	52	10	0	1,63	60
Résine 2	PR-383	Exxon Mobil	DCPD – C9 hydrogénée	1416	55	10	0	1,65	60
Résine 3	TP7042	Arizona Chemical	terpène phenol	1201	93	10	2	1,25	60
Résine 4	ARKON P125	Arakawa	Alicyclique hydrogénée	2284	75	3	0	1,67	74
Résine 5	E5415	Exxon Mobil	DCPD hydrogénée	1268	66	0	0	1,65	80
Résine 6	E5320	Exxon Mobil	DCPD hydrogénée	1263	74	0	0	1,63	80
Résine 7	E5340	Exxon Mobil	DCPD hydrogénée	1187	86	0	0	1,53	80
Résine 8	PR-100	Exxon Mobil	DCPD hydrogénée	1139	88	0	0	1,49	80
Résine 9	E5615	Exxon Mobil	DCPD – C9 hydrogénée	1332	68	10	0	1,48	60
Résine 10	E5637	Exxon Mobil	DCPD – C9 hydrogénée	1459	80	5	0	1,51	70

- 10 [0087] Le tableau 1, par l'analyse des résines du commerce, montre que seules les résines 7 à 10 satisfont aux critères de la résine utile aux besoins de l'invention.

- [0088] La résine utile aux besoins de l'invention, majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, peut comprendre, en plus de 15 ces unités, et à titre minoritaire, des unités aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques.

- 20 -

[0089] 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, l'indène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10).

[0090] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine utile aux besoins de l'invention est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères de cyclopentadiène, de dicyclopentadiène, ou de méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces dernières, ou les résines de copolymères constituées de monomères choisis dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, et les mélanges de ces résines copolymériques. Egalement, la résine utile aux besoins de l'invention peut être un mélange des résines monomériques ou copolymériques précitées.

[0091] Selon un autre mode de réalisation également très préférentiel, la résine utile aux besoins de l'invention est choisie dans le groupe constitué par les résines majoritairement composées d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et minoritairement, d'unités aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique, et les mélanges de ces dernières.

[0092] Le taux de résine dans la composition selon l'invention est compris dans un domaine allant de 15 pce à 150 pce, préférentiellement de 25 à 120 pce, plus préférentiellement de 40 à 115 pce, encore plus préférentiellement de 50 à 110 pce, mieux de 65 à 110 pce. En effet, en dessous de 15 pce de la résine utile aux besoins de l'invention, l'effet de la résine ne serait pas suffisant et la composition pourrait présenter des problèmes d'adhérence, tandis qu'au-dessus de 150 pce la composition pourrait présenter une difficulté de fabrication pour incorporer facilement toute la résine dans la composition.

#### I-5 Autres additifs possibles

[0093] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés

- 21 -

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 autres que ceux précédemment décrits, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[0094] La composition selon l'invention peut également comporter un système plastifiant. Ce système plastifiant peut être composé d'une résine hydrocarbonée de Tg supérieure à 20°C, en plus de la résine hydrocarbonée spécifique décrite précédemment, et/ou une huile plastifiante.

[0095] 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.

[0096] 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

[0097] 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 200°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.

[0098] 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, les charges renforçantes, la résine hydrocarbonée (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients à l'exception du système de réticulation), 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 réticulation 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.

5 [0099] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation 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.

10 [00100] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandnée, 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 pour pneumatiques. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier, avec l'avantage de l'invention, à savoir un bon collant des couches les unes sur les autres avant cuisson du pneumatique.

15 [00101] La réticulation (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 réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

20 [00102] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

### III- Exemples de réalisation de l'invention

#### III-1 Préparation des exemples

25 [00103] Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit précédemment.

### III-2 Caractérisation des exemples

**[00104]** Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

#### Propriétés dynamiques (après cuisson):

5   **[00105]** Les propriétés dynamiques  $G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  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 10 mm de diamètre), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à une fréquence de 10 Hz, lors d'un balayage en 10 température de -80°C à +100°C avec une rampe de +1.5°C/min, sous une contrainte maximale de 0,7 MPa. La valeur de la tangente de l'angle de perte (Tan delta) est ensuite relevée à 0°C et 60°C.

15   **[00106]** Pour la valeur de  $\tan(\delta)$  à 60°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement faible. Les résultats sont exprimés en performance base 100, c'est-à-dire qu'on affecte arbitrairement la valeur 100 au meilleur témoin, pour comparer ensuite le  $\tan(\delta)$  à 60°C (c'est-à-dire l'hystérèse – et donc la résistance au roulement) des différentes solutions testées. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de  $\tan(\delta)$  à 60°C du témoin / valeur de  $\tan(\delta)$  à 60°C de l'échantillon) \* 100. De cette façon, une valeur 20 plus basse représente une diminution de la performance en hystérèse (c'est-à-dire une augmentation de l'hystérèse) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en hystérèse (c'est-à-dire une hystérèse plus faible).

25   **[00107]** Pour la valeur de  $\tan(\delta)$  0°C, plus la valeur est élevée, plus la composition permettra une bonne adhérence humide. Les résultats sont exprimés en performance base 100, c'est-à-dire qu'on affecte arbitrairement la valeur 100 au meilleur témoin, pour calculer et comparer ensuite le  $\tan(\delta)$  à 0°C des différentes solutions testées. La valeur en base 100 est calculée selon l'opération : (valeur de  $\tan(\delta)$  à 0°C de l'échantillon / valeur de  $\tan(\delta)$  à 60°C du témoin) \* 100. De cette façon, une valeur plus basse représente une diminution de la performance en adhérence 30 (c'est-à-dire une valeur de  $\tan(\delta)$  à 0°C plus faible) tandis qu'une valeur plus élevée représente une meilleure performance en adhérence (c'est-à-dire une valeur de  $\tan(\delta)$  à 0°C plus élevée).

### III-3 Exemples

#### Exemple 1- Préparation d'un SBR fonctionnel aminoalcoxysilane en milieu de chaîne de Tg -88°C

**[00108]** Dans un réacteur alimenté en continu agité de 32 L, supposé parfaitement agité selon l'homme de l'art, sont introduits en continu du méthylcyclohexane, du butadiène, du styrène et du tétrahydrofururyl éthyle éther, selon les proportions suivantes : débit massique butadiène = 4,013 kg.h<sup>-1</sup>, débit massique styrène = 0,122 kg.h<sup>-1</sup>, concentration massique en monomère = 9,75 wt.%, 15 ppm tétrahydrofururyle éthyle éther. Du n-butyllithium (n-BuLi) est introduit en quantité suffisante afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents à l'entrée du premier réacteur ; 850 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomère sont introduits.

**[00109]** Les différents débits sont calculés afin que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 35 min. La température est maintenue à 95 °C. A la sortie du réacteur de polymérisation, un prélèvement de solution de polymère est effectué. Le polymère ainsi obtenu est soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine. Le polymère ainsi traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C. La viscosité inhérente "initiale" mesurée est de 1,98 dL.g<sup>-1</sup>. La masse molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 90 000 g.mol<sup>-1</sup> et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,90. En sortie du réacteur de polymérisation, 440 µmol pour 100 g de monomère de 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (Agent de couplage et d'étoilage AdC) en solution dans le méthylcyclohexane sont ajoutés à la solution de polymère vivant (AdC/Li = 0,52).

**[00110]** Le polymère ainsi obtenu est soumis à un traitement anti-oxydant avec ajout de 0,4 pce de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine. Le polymère ainsi traité est ensuite séparé de sa solution par une opération de stripping à la vapeur d'eau, puis séché sur un outil à cylindres à 100 °C.

**[00111]** La viscosité inhérente "finale" mesurée est de 2,52 dL.g<sup>-1</sup>. Le saut de viscosité, défini comme le rapport de ladite viscosité "finale" sur ladite viscosité "initiale", est ici de 1,27. La viscosité Mooney de ce polymère A est de 70. La masse

- 25 -

molaire moyenne en nombre, Mn, déterminée par la technique de SEC, est de 168 600 g.mol<sup>-1</sup> et l'indice de polymolécularité, Ip, est de 1,68. La microstructure de ce polymère est déterminée par la méthode NIR. Le taux de motifs 1,2 est de 12,7 % par rapport aux unités butadiène. Le taux massique de styrène est de 2,1 %. La 5 température de transition vitreuse de ce polymère est de - 88 °C. Le cold-flow CF(1+6)100°C du polymère est de 0,52. La répartition des espèces après fonctionnalisation est donnée avec la méthode de modélisation décrite ci-dessus : 86% de chaînes fonctionnelles dont 77% sont fonctionnelles en milieu de chaîne et 14% de chaînes non fonctionnelles étoilées.

10 Exemple 2 - Compositions

[00112] 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 15 30°C).

[00113] Les exemples présentés dans le tableau 2 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions témoins (T0 à T7) aux propriétés de compositions conformes à l'invention (C1 à C4). Les propriétés mesurées avant et après cuisson sont présentées au tableau 3.

- 26 -

Tableau 2

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1	C2	C3	C4
SBR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Silice (3)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
Résine 1 (4)	88	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Résine 2 (4)	-	88	-	-	-	-	-	-	-	-
Résine 3 (4)	-	-	88	-	-	-	-	-	-	-
Résine 4 (4)	-	-	-	88	-	-	-	-	-	-
Résine 5 (4)	-	-	-	-	88	-	-	-	-	-
Résine 6 (4)	-	-	-	-	-	88	-	-	-	-
Résine 7 (4)	-	-	-	-	-	-	88	-	-	-
Résine 8 (4)	-	-	-	-	-	-	-	88	-	-
Résine 9 (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	88	-
Résine 10 (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88
Antioxydant (5)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Agent de couplage (6)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
DPG (7)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique (8)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ZnO (9)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Accélérateur (10)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Soufre soluble	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

- (1) SBR de Tg = -88°C de l'exemple 1
- (2) Noir de carbone Grade ASTM N234
- 5 (3) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay type « HDS »
- (4) Résines 1 à 10 : cf Tableau 1 décrit précédemment
- (5) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylénediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys et 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ)
- (6) Agent de couplage : « Si69 » de la société Evonik - Degussa
- 10 (7) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys
- (8) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (9) Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore
- (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Tableau 3

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1	C2	C3	C4
Performance adhérence (base 100)	100	94	41	62	90	88	88	88	94	89
Performance hystérèse à 60°C (base 100)	100	100	60	102	104	106	115	114	118	126
Moyenne des performances (base 100)	100	97	51	82	97	97	101	101	106	107

[00114] Par rapport aux compositions témoins, on note que la composition T1, qui n'est pas conforme à l'invention et qui ne comprend pas de résine plastifiante, présente une résistance au roulement (mesurée par la valeur de tan delta à 60°C) qui est faible et qu'il s'agit d'améliorer. La résistance au roulement de cette composition sert donc de base 100 pour comparer la performance des autres compositions. On note que toutes les compositions, sauf T3, comprenant une résine permettent d'améliorer cette performance. En revanche, seule les compositions C1 à C4, permettent plus de 10% d'amélioration de la résistance au roulement. Il est connu de l'homme de l'art d'autres moyens d'améliorer la résistance au roulement, mais seulement au détriment de l'adhérence. Grace à la présente invention, on note que seules les compositions C1 à C4 présentent une bonne performance en hystérèse (mesurée par la valeur de tan delta à 60°C), et une adhérence qui est diminuée de façon limitée, de telle sorte que la moyenne des deux performances est améliorée.

REVENDICATIONS

## 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins

- 5        - un élastomère comprenant de 50 à 100 pce d'un ou plusieurs copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique, présentant un taux d'unité vinylaromatique compris entre 0 et 5% en poids et une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -70°C,
- 10      - une charge renforçante,
- 15      - un système de réticulation et,
- 10      - une résine hydrocarbonée, éventuellement hydrogénée, majoritairement composée d'unités choisies dans le groupe constitué par le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène et les mélanges de ces derniers, ladite résine hydrocarbonée présentant une masse moléculaire moyenne Mz inférieure à 2000 g/mol et une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que :

$$Tg \geq 80 - 2*(\%HA)$$

où %HA représente le taux de proton aromatique de ladite résine, le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 15 à 150 pce.

20      2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une Mz inférieure à 1500 g/mol.

25      3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse Tg, exprimée en °C telle que :

$$Tg \geq 85 - 2*(\%HA).$$

30      4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite résine hydrocarbonée présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 1,7, de préférence inférieur à 1,6.

35      5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 50%.

35      6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique compris dans un domaine allant de 0% à 20%, de préférence de 0% à 15%.

- 29 -

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique inférieur à 5%, de préférence compris dans un domaine allant de 0% à 4%, de préférence de 0% à 2%.
- 5 8. Composition selon la revendication 7 dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique de 0%.
9. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la résine présente un taux de proton aromatique compris dans un domaine allant de 3% à 15%, de préférence de 10 5% à 10%.
- 10 15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine présente un taux de proton éthylénique inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,1%.
11. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la résine ne comprend pas de motif éthylénique.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans 20 laquelle le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique représentent un taux total de 75 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, mieux, de 100 pce.
- 25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent une Tg comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, de préférence de -95°C à -80°C.
- 30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent une viscosité Mooney comprise dans un domaine allant de 50 à 80.
- 35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique présentent un taux d'unité vinylaromatique de 1 à 4% en poids par rapport au poids total du copolymère, ainsi qu'un taux d'unité vinylique par rapport à la portion diénique allant de 8 à 15% en poids, de préférence allant de 10 à 15% en poids.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le monomère vinylaromatique du ou des copolymères de butadiène et de monomère vinylaromatique est le styrène.

5

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins 70 % en poids dudit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé.

10

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé par un groupe alcoxysilane, éventuellement partiellement ou totalement hydrolysé en silanol, le groupe alcoxysilane étant porteur ou non d'une autre fonction susceptible d'interagir avec une charge renforçante, le groupe alcoxysilane étant lié à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de l'atome de silicium.

15

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, dans laquelle dans lequel ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique est fonctionnalisé majoritairement en milieu de chaîne.

20

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans laquelle ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique comprend plus de 0 et jusqu'à 30% en poids, par rapport au poids total de copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique, d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.

25

21. Composition selon la revendication 20 dans laquelle ledit copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique comprend entre 0 et 20 % en poids d'un copolymère de butadiène et de monomère vinylaromatique étoilé.

30

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers.

35

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 200 pce, de préférence de 40 à 160 pce.

- 31 -

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 40 à 150 pce.
- 5    25. Composition selon la revendication 24 comprenant en outre, à titre minoritaire du noir de carbone, de préférence à un taux compris dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce.
- 10    26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de ladite résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 25 à 120 pce, de préférence de 40 à 115 pce.
- 15    27. Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.
28. Pneumatique selon la revendication précédente comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 dans tout ou partie de sa bande de roulement.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

N° d'enregistrement national : 1652792

N° de publication : 3049607

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2015/124684 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH])  
27 août 2015 (2015-08-27)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT