

**(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
27 novembre 2008 (27.11.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/141749 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)

(74) **Mandataire :** RIBIERE, Joël; M.F.P. Michelin, SGD/LG/PI -F35- Ladoux, 23, place des Carmes Dechaux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2008/003809

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

(22) Date de dépôt international : 13 mai 2008 (13.05.2008)

(22) Date de dépôt international : 13 mai 2008 (13.05.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(20) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

(71) **Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :**
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(71) **Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis-Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).**

(72) Inventeur; et

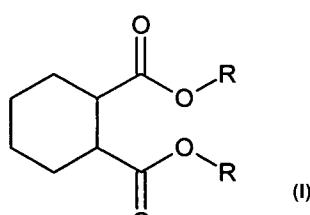
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LOPITAUX, Garance [FR/FR]; 6, lieu-dit "Le Bray", F-03330 Bel-lenaves (FR)

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

Publiée : — *avec rapport de recherche internationale*

(54) Title: RUBBER TYRE COMPOSITION CONTAINING A DIESTER PLASTICIZER

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COMPORTANT UN PLASTIFIANT DIESTER



(57) Abstract: The invention relates to a rubber composition containing at least a diene elastomer, a reinforcing filler and a 1,2-cyclohexane dicarboxylate diester plasticizer having formula (R hydrocarbon radical). The invention also relates to the use of one such composition for the production of a tyre or a semi-finished rubber product intended for a tyre, in particular a tyre tread having improved wet surface grip without the other properties thereof being altered. The invention further relates to the tyres and the semi-finished products and to a plasticizing system that combines the diester plasticizer and a hydrocarbon plasticizing resin, the glass transition temperature (Tg) thereof being above 0°C.

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc comprenant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate répondant à la formule (R radical hydrocarboné). L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour la fabrication d'un pneumatique ou d'un produit semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, en particulier d'une bande de roulement de pneumatique présentant une adhérence sur sol humide améliorée sans pénalisation de ses autres propriétés; elle concerne également les pneumatiques et produits semi-finis eux-mêmes ainsi qu'un système plastifiant comportant en combinaison ledit plastifiant diester et une résine plastifiante hydrocarbonée dont la température de transition vitreuse (Tg) est supérieure à 0°C.

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE
COMPORTANT UN PLASTIFIANT DIESTER**

5 La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, elle est plus particulièrement relative aux agents et/ou systèmes plastifiants utilisables pour la plastification de telles compositions.

Une bande de roulement de pneumatique doit obéir, on le sait, à un grand nombre d'exigences 10 techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une faible résistance au roulement, une résistance élevée à l'usure, ainsi qu'une adhérence élevée sur route sèche comme mouillée.

Ce compromis de propriétés, en particulier du point de vue de la résistance au roulement et de 15 la résistance à l'usure, a pu être amélioré ces dernières années sur les « Pneus Verts » à faible consommation d'énergie, destinés notamment aux véhicules tourisme, grâce à l'emploi de nouvelles compositions de caoutchouc faiblement hystéritiques ayant pour caractéristique d'être renforcées majoritairement de charges inorganiques spécifiques qualifiées de renforçantes, notamment de silices hautement dispersibles dites "HDS" (*Highly Dispersible Silica*), capables de rivaliser, du point de vue du pouvoir renforçant, avec les noirs de carbone 20 conventionnels de grade pneumatique. Ainsi, aujourd'hui, ces charges inorganiques renforçantes remplacent peu à peu les noirs de carbone dans les bandes de roulement des pneumatiques, d'autant plus qu'elles possèdent une autre vertu connue, celle d'augmenter l'adhérence des pneumatiques sur route mouillée, enneigée ou verglacée.

25 L'augmentation des propriétés de résistance à l'usure d'une part, de l'adhérence sur sol humide d'autre part, reste toutefois une préoccupation constante des concepteurs de pneumatiques, que ces derniers comportent des bandes de roulement chargées de silice comme de noir de carbone.

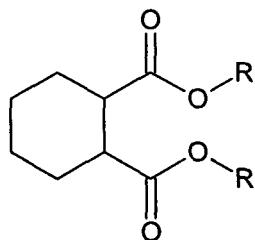
30 Pour augmenter la résistance à l'usure et à l'abrasion des bandes de roulement ont été par exemple proposés de nouveaux systèmes plastifiants comportant en combinaison des huiles non aromatiques du type MES ou TDAE avec des résines hydrocarbonées terpéniques telles que polylimonène, ou encore avec des résines hydrocarbonées de copolymère coupe C5/ vinylaromatique ou de copolymère terpène/ vinylaromatique (voir demandes de brevet 35 WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060).

Pour améliorer encore l'adhérence des bandes de roulement sur sol mouillé, enneigé comme verglacé, la demande WO 2004/022644 a proposé par exemple d'utiliser un triester d'acide gras de glycérol, en particulier une huile végétale de tournesol à fort taux d'acide oléique, 40 notamment en combinaison avec une résine plastifiante hydrocarbonée.

Poursuivant leurs recherches, les Demandeur·ses ont découvert un agent plastifiant spécifique, réservé jusqu'ici à d'autres domaines techniques, qui permet d'améliorer encore l'adhérence sur sol humide des pneumatiques sans pénaliser leurs autres propriétés, 5 notamment celles de résistance à l'usure et de résistance au roulement.

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate répondant à la formule (I) :

10



dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné.

15 L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un plastifiant ester, ledit procédé comportant les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :

20 - une charge renforçante ;
 - un plastifiant ester,
 en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
 25 - incorporer ensuite :
 - un système de réticulation ;
 - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C ;
 - extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue,

30 et étant caractérisé en ce que ledit plastifiant ester répond à la formule (I) ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini en caoutchouc destiné à tout système de liaison au sol de véhicule automobile, tel que pneumatique, appui interne de sécurité pour 35 pneumatique, roue, ressort en caoutchouc, articulation élastomérique, autre élément de suspension et anti-vibratoire.

L'invention a particulièrement pour objet l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à ces pneumatiques, ces produits semi-finis étant en particulier choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les nappes d'armature de sommet, les flancs, les nappes d'armature de carcasse, les bourrelets, les protecteurs, les sous-couches, les blocs de caoutchouc et autres gommes internes, notamment les gommes de découplage, destinés à assurer la liaison ou l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

10 L'invention a plus particulièrement pour objet l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique.

15 L'invention a également pour objet les pneumatiques eux-mêmes et les produits semi-finis, notamment bandes de roulement pour pneumatiques, lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

20 Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), deux roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

25 Le plastifiant diester ci-dessus de formule est avantageusement utilisé en combinaison avec une résine plastifiante hydrocarbonée, l'invention concernant également, en soi, un système plastifiant utilisable pour la plastification d'une composition de caoutchouc diénique, ledit système comportant en combinaison le plastifiant diester de formule (I) et une résine plastifiante hydrocarbonée dont la Tg est supérieure à 0°C.

30 L'invention concerne également l'utilisation d'un tel système pour la plastification d'une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique.

35 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure unique relative à ces exemples qui représente des courbes de variation de module en fonction de l'allongement pour différentes compositions de caoutchouc, conformes ou non à l'invention.

I. - MESURES ET TESTS

5 Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

I-1. Plasticité Mooney

10 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 15 Newton.mètre).

I-2. Rhéométrie

20 Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : t_i est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ; t_α (par exemple t_{90}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de 25 $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 90%) de l'écart entre les couples minimum et maximum. On mesure également la constante de vitesse de conversion notée K (exprimée en min^{-1}), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation.

30 I-3. Dureté Shore A

La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

35 I-4. Essais de traction

40 Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa) ou les modules

sécants dits "vrais" (ramenés dans ce cas à la section réelle de l'éprouvette) à 10% d'allongement (notés respectivement "M10" et "E10"), 100% d'allongement (respectivement "M100" et "E100") et 300% d'allongement (respectivement "M300" et "E300"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et 5 d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %), à une température de 23°C .

I-5. Propriétés dynamiques

10

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Mettravib VA4000), 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, lors d'un 15 balayage en température, sous une contrainte fixe de 0,7 MPa, on enregistre la valeur de $\tan \delta$ observée à -10°C (soit $\tan(\delta)_{-10^\circ\text{C}}$). On soumet également le même échantillon, à la température de 40°C , à un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour) : pour le cycle retour, on enregistre la valeur maximale du 20 facteur de perte, notée $\tan(\delta)_{\max}$.

20

On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ (selon un balayage "en déformation", à température donnée) est représentative de l'hystérèse et de la résistance au roulement (plus $\tan(\delta)_{\max}$ est faible, plus basse est l'hystérèse et donc la résistance au roulement) tandis que la valeur de $\tan(\delta)_{-10^\circ\text{C}}$ (selon un balayage "en 25 température", à déformation donnée) est représentative du potentiel d'adhérence sur sol mouillé (plus $\tan(\delta)_{-10^\circ\text{C}}$ est élevée, meilleure est l'adhérence).

II. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

30

La composition de caoutchouc selon l'invention, utilisable notamment pour la fabrication d'un pneumatique ou d'une bande de roulement de pneumatique, comporte au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un système plastifiant spécifique.

35

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

II-1. Elastomère diénique

5

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

10

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

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

25

- (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;
- (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;
- (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.

5 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-10 méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

15 Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. 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, 20 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 benzophénone 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 25 une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alkoxy silane (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 30 par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973).

30 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, mesurée selon norme ASTM D3418) comprise entre 35 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 40 de - 40°C à - 80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en

styrene comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre - 25°C et - 50°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 conforme à l'invention 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) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, 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 majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique. C'est le cas en particulier lorsque les compositions de l'invention sont destinées à constituer, dans les pneumatiques, les matrices de caoutchouc de certaines bandes de roulement (par exemple pour véhicules industriels), de nappes d'armature de sommet (par exemple de nappes de travail, nappes de protection ou nappes de frettage), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de bourrelets, de protecteurs, de sous-

couches, de blocs de caoutchouc et autres gommes internes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

- 5 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), 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 - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
- 10 10 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%.
- 15 15 Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient 20 utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

25 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 30 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%.

35 Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce, d'un élastomère à basse Tg ; selon un autre exemple, elle comporte pour la totalité des 100 pce un ou plusieurs SBR préparé(s) en solution.

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).

5

Les compositions de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

10

II-2. Charge renforçante

On peut utiliser 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 la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (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 l'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 polyvinylaromatique fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO 2006/069792 et WO 2006/069793.

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

5 L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

10 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). 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 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à 15 $400 \text{ m}^2/\text{g}$. 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, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

20 Lorsque les compositions de l'invention sont destinées à des bandes de roulement de pneumatique à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$, plus préférentiellement comprise entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme 30 ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

35 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

40 Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique

(surface de ses particules) et l'élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

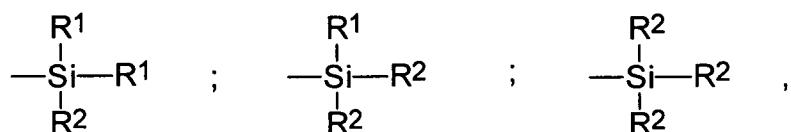
On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon 5 leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO 03/002648 (ou US 2005/016651) et WO 03/002649 (ou US 2005/016650).

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

10

(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) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



20

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).
- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyde en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyde 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 alkoxydes en C₁-C₄, en particulier méthoxyde et éthoxyde).

25

30

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 polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé 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 tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des 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 fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

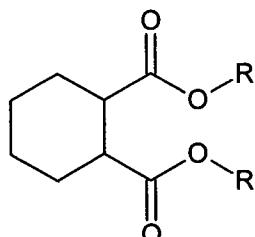
Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce.

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

II-3. Plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate

30

La composition de caoutchouc de l'invention a pour caractéristique essentielle d'incorporer un plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate répondant à la formule (I) :



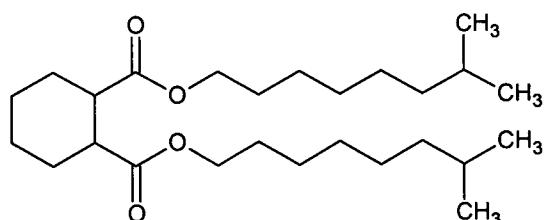
5 dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné, de préférence choisi dans le groupe constitué par les alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, et les aryles, aralkyles ou alkaryles comportant de 6 à 30 atomes de carbone, ce radical hydrocarboné pouvant comporter un hétéroatome choisi notamment parmi S, O et N.

10 Plus préférentiellement, dans la formule (I) ci-dessus, les radicaux R représentent un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 20, en particulier de 1 à 15 atomes de carbone.

15 A titre d'exemples de tels radicaux R préférentiels comportant de 1 à 15 atomes de carbone, identiques ou différents dans la formule (I) ci-dessus, on peut citer par exemple les radicaux méthyle, éthyle, butoxyéthyle, éthoxyéthyle, propyle, propényle, butyle, isobutyle, heptyle, isoheptyle, hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle, benzyle, octyle, isooctyle, nonyle, isononyle, isodécyle, tridécyle, dodécyle, isotridécyle, undécyle.

On utilise préférentiellement un diester dont les radicaux R, identiques ou différents, comportent de 8 à 11 atomes de carbone, en particulier 9 ou 10 atomes de carbone.

20 On utilise en particulier le diisononyl 1,2-cyclohexane dicarboxylate, de formule (II) :



25 Un tel composé est connu et disponible commercialement, il a été développé pour la plastification de matières plastiques rigides telles que le PVC, pour des applications telles que le conditionnement alimentaire, l'équipement médical ou la fabrication de jouets. Il est vendu par la société BASF sous la dénomination "Hexamoll DINCH".

30 Dans la composition de caoutchouc de l'invention, le taux de plastifiant diester de formule (I) ou (II) est préférentiellement compris entre 5 et 60 pce. En dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé peut s'avérer insuffisant, alors qu'au-delà de 60 pce on s'expose à une diminution d'adhérence des pneumatiques lorsque les compositions de l'invention sont utilisées dans les bandes de roulement de ces pneumatiques. Pour ces raisons, le taux de diester est plus préférentiellement compris entre 5 et 40 pce, encore plus préférentiellement compris entre 10 et 30 pce.

Les plastifiants diesters précédemment décrits sont liquides à température ambiante (23°C). Ils présentent une Tg typiquement inférieure à - 60°C. A ce titre, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ils pourraient être utilisés en tout ou partie comme huile d'extension des élastomères diéniques présents dans la composition de caoutchouc de l'invention.

5

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, on associe au plastifiant diester précédent, à titre de second plastifiant, une résine plastifiante hydrocarbonée dont la Tg est supérieure à 0°C.

10 De manière connue de l'homme du métier, la dénomination "résine plastifiante" est réservée dans la présente demande, par définition, à un composé qui est d'une part solide à température ambiante (23°C) (par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile), d'autre part compatible (c'est-à-dire miscible au taux utilisé, typiquement supérieur à 5 pce) avec la composition de caoutchouc à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable
15 agent diluant.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, miscibles par nature dans les compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé
20 "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, 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
25 base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

30 De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée 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 ;
- 35 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 présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.

- La température de transition vitreuse T_g est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (M_w , M_n et I_p) 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").
- 5 Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines.
- 10 15 Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.
- 20 25 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.
- A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-30 tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, 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). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.
- 35 Selon un mode de réalisation plus particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de

copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

5 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 C₅/ vinylaromatique, notamment coupe C₅/ styrène ou coupe C₅/ coupe C₉ : 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 "ECR 373" ;
- résines de copolymère limonène/ styrène : par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105" de la société DRT, par ARIZONA Chemical Company sous dénominations "ZT115LT" et "ZT5100".

25 Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 5 et 60 pce. En dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé peut s'avérer insuffisant, alors qu'au-delà de 60 pce le pouvoir collant des compositions à l'état cru, sur les outils de mélangeage, peut dans certains cas devenir rédhibitoire du point de vue industriel. Pour ces raisons, le taux de résine hydrocarbonée est plus préférentiellement compris entre 5 et 40 pce, encore plus préférentiellement compris entre 10 et 30 pce.

30 Quant au taux global de système plastifiant selon l'invention, comportant en combinaison le plastifiant diester et la résine hydrocarbonée, il est préférentiellement compris entre 10 et 100 pce, plus préférentiellement compris entre 20 et 80 pce (en particulier entre 20 et 50 pce).

II-4. Additifs divers

35 Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques ou produits semi-finis pour pneumatiques, comme par exemple d'autres plastifiants, de préférence non aromatiques ou très faiblement aromatiques, par exemple des huiles naphténiques, paraffiniques, des huiles MES ou TDAE, 40 des esters (en particulier trioléates) de glycérol notamment des esters naturels tels que huiles

végétales de colza ou de tournesol, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des agents anti-réversion.

Ces compositions peuvent 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 processabilité à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

II-5. Fabrication 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 thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé conforme à l'invention pour préparer une composition de caoutchouc présentant notamment une adhérence sur sol mouillé améliorée, comporte les étapes suivantes :

- 30 - incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), au moins une charge renforçante et un plastifiant ester, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- 35 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C,

et il est caractérisé en ce que ledit plastifiant ester répond à la formule (I) précitée et, de préférence, aux caractéristiques préférentielles précitées.

A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit en une ou plusieurs fois, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge renforçante et agent de couplage si nécessaire, plastifiant), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre et d'un accélérateur. On peut utiliser tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, en particulier ceux choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Dans le cas d'une utilisation de la composition de l'invention en bande de roulement de pneumatique, le taux de soufre est par exemple compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire entre 0,5 et 5,0 pce.

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 sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme.

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

L'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e. avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e. après vulcanisation).

5 **III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION**

III-1. Préparation des compositions de caoutchouc

10 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne de laboratoire, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge renforçante, l'agent de couplage, le système plastifiant, l'élastomère diénique ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une 15 étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

20 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme de bandes de roulement de pneumatiques tourisme.

25 III-2. Tests de caoutchouterie

Cet essai a pour but de démontrer les performances améliorées d'une composition de caoutchouc selon l'invention, comparée à deux compositions témoins de l'art antérieur. On 30 prépare pour cela trois compositions à base d'élastomères diéniques (coupage SSBR et BR) renforcées de silice et de noir de carbone, dont la formulation est adaptée à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques.

35 Les trois compositions testées sont identiques à la nature près d'un de leurs composants (premier plastifiant, liquide) :

- composition C-1 : huile MES ;
- composition C-2 : huile de tournesol ;
- composition C-3 : diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate.

A titre de second plastifiant (solide), est utilisée une résine plastifiante hydrocarbonée (polylimonène) dans chacune des trois compositions.

5 Les compositions C-1 et C-2 sont des compositions de référence pour les Demandoresses, ayant prouvé par ailleurs leurs excellentes performances en termes de résistance à l'usure ou abrasion d'une part (composition C-1), d'adhérence sur sol humide d'autre part (composition C-2).

10 L'huile MES (pour "Medium Extracted Solvates") est une huile du type "non-aromatique", se caractérisant par un très faible taux de polyaromatiques (environ 20 à 50 fois moins) comparativement aux huiles aromatiques conventionnelles dérivées du pétrole et fortement aromatiques, connues sous le nom d'huiles DAE (pour "*Distillate Aromatic Extracts*"), telle que décrite par exemple dans les demandes WO 2005/087859 et WO 2006/061064. L'huile 15 végétale de tournesol est une huile de tournesol dite "oléique" c'est-à-dire comportant un très fort taux d'acide oléique (au moins 85% en poids du total des acides gras), telle que préconisée par la demande WO 2004/022644 précitée.

Seule la composition C-3 est donc conforme à l'invention.

20 Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des deux compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en "pce" ou parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)), leurs propriétés avant et après cuisson (30 min à 150°C) ; le système de vulcanisation est constitué par soufre et sulfénamide. La figure annexée reproduit les courbes de module sécant vrai (en MPa) en fonction de l'allongement (en %) ; ces courbes sont notées C1 à C3 et 25 correspondent respectivement aux compositions C-1 à C-3.

A la lecture du tableau 2, on note que la composition C-3 conforme à l'invention, comparée à la composition témoin C-1, présente :

- 30 - une processabilité améliorée (viscosité Mooney très sensiblement réduite) ;
- des propriétés rhéométriques équivalentes ;
- des propriétés en traction, notamment des modules sous fortes déformations (M100 et M300), qui sont également équivalentes, ce qui est démontre un niveau de renforcement très élevé pour la composition de l'invention, gage d'une résistance à 35 l'usure comparable à celle de la composition de référence C-1 ;
- ceci est confirmé par les courbes de traction reproduites sur la figure annexée : on voit que la courbe C3 est très proche de la courbe C1, ceci jusqu'aux plus hautes déformations ;
- enfin, ce qui n'est pas le moindre, des propriétés dynamiques sensiblement 40 améliorées : avec d'une part une valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ (à 40°C) qui est légèrement plus

faible, synonyme d'une hystérèse et donc d'une résistance au roulement au moins égale sinon réduite, d'autre part et surtout une valeur de $\tan(\delta)$ à -10°C qui est nettement plus élevée, indicateur reconnu d'une adhérence améliorée sur sol humide.

5

Comparée par ailleurs à la composition témoin C-2, la composition C-3 de l'invention démontre des propriétés dynamiques au moins équivalentes sinon améliorées en ce qui concerne l'adhérence (valeur légèrement augmentée de $\tan(\delta)$ à -10°C), avec surtout des propriétés de renforcement supérieures, illustrées tant par les valeurs plus élevées de modules sous fortes déformations (M100 et M300) que par le positionnement des courbes de traction (courbe C2 nettement plus basse que la courbe C3, comparativement à la courbe C1).

10 En conclusion, l'invention permet ainsi d'améliorer l'adhérence sur route mouillée des bandes de roulement conformes à l'invention, sans pénalisation des autres propriétés, notamment celles de résistance à l'usure et de résistance au roulement.

15

5

Tableau 1

Composition N°:	C-1	C-2	C-3
SBR (1)	70	70	70
BR (2)	30	30	30
silice (3)	80	80	80
agent de couplage (4)	6.4	6.4	6.4
noir de carbone (5)	6	6	6
plastifiant (6)	15	-	-
plastifiant (7)	-	15	-
plastifiant (8)	-	-	15
résine (9)	15	15	15
DPG (9)	1.5	1.5	1.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
acide stéarique	2	2	2
cire anti-ozone	1.5	1.5	1.5
antioxydant (10)	1.9	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1	1.1
accélérateur (11)	2.0	2.0	2.0

- (1) SSBR avec 25% de styrène, 64% de motifs polybutadiène 1-2 et 25% de motifs polybutadiène 1-4 trans ($T_g = -18^\circ\text{C}$) ;
- (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans 1-4 ; 93% de cis 1-4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$) ;
- (3) silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS" (BET et CTAB : environ $160 \text{ m}^2/\text{g}$) ;
- (4) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa) ;
- (5) noir de carbone N234 (grade ASTM) ;
- (6) huile MES ("Catenex SNR" de Shell) ;
- (7) trioléate de glycérol (huile de tournesol à 85% en poids d'acide oléique - "Lubrirob Tod 1880" de la société Novance) ;
- (8) diisononyle 1,2-cyclohexane dicarboxylate ("Hexamoll DINCH" de BASF) ;
- (9) résine polylimonène ("Dercolyte L120" de la société DRT) ;
- (10) diphénylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys) ;
- (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylénediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- (12) CBS (Santocure de Flexsys).

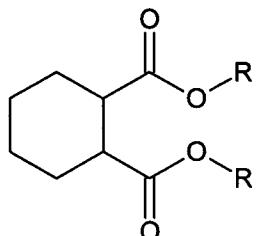
5

Tableau 2

Composition N°:	C-1	C-2	C-3
<u>Propriétés avant cuisson:</u>			
Mooney (UM)	102	80	79
t_i (min)	6.9	5.2	5.4
t_{90} (min)	32.6	37.7	34.5
$t_{90} - t_i$ (min)	40.4	47.4	43.2
K (min^{-1})	0.089	0.071	0.079
<u>Propriétés après cuisson:</u>			
dureté Shore A	69	67	69
M10 (MPa)	6.5	5.8	6.3
M100 (MPa)	2.1	1.8	2.1
M300 (MPa)	2.4	2.1	2.4
contrainte à la rupture (MPa)	22.3	20.9	20.9
allongement à la rupture (%)	537	567	524
$\tan(\delta)_{\text{max}}$ (40°C)	0.299	0.280	0.285
$\tan(\delta)_{-10^\circ\text{C}}$ (0.7 MPa)	0.77	0.83	0.85

REVENDICATIONS

5 1. Composition de caoutchouc comprenant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate répondant à la formule (I) :



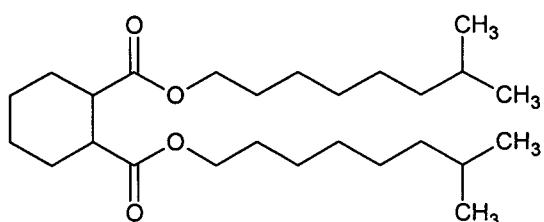
10 dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, et les aryles, aralkyles ou alkaryles
15 comportant de 6 à 30 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication 2, dans laquelle les radicaux R représentent un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 15 atomes de carbone.

20 4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les radicaux R comportent de 8 à 11 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le plastifiant diester est un
25 diisononyle 1,2-cyclohexane dicarboxylate, de formule (II) :



6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le taux de plastifiant diester est compris entre 5 et 60 pce.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le taux de plastifiant diester est compris entre 5 et 40 pce.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle une résine plastifiante hydrocarbonée est associée au plastifiant diester, ladite résine ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 0°C.

9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle la résine plastifiante hydrocarbonée a une Tg supérieure à + 20°C.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la masse moléculaire moyenne en nombre de la résine hydrocarbonée est comprise entre 400 et 2000 g/mol.

15

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle l'indice de polymolécularité de la résine hydrocarbonée est inférieur à 3.

20

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines.

30

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, dans laquelle le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris entre 5 et 60 pce.

35

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle 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.

40

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la charge renforçante comporte de la silice.

5 18. Utilisation d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour la fabrication d'un pneumatique ou d'un produit semi-fini en caoutchouc.

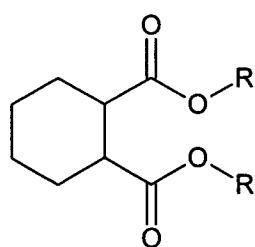
10 19. Bande de roulement de pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

10 20. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou une bande de roulement selon la revendication 19.

15 21. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un plastifiant ester, ledit procédé comportant les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur :
 - une charge renforçante ;
 - un plastifiant ester,
 en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite :
 - un système de réticulation ;
 - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C ;
 - extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue ;

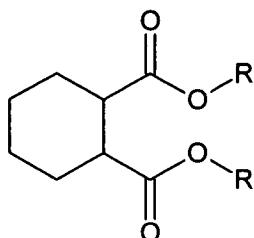
25 et étant caractérisé en ce que ledit plastifiant ester répond à la formule (I) :



30 dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné.

35 22. Système plastifiant utilisable pour la plastification d'une composition de caoutchouc diénique, ledit système comportant au moins :

- un plastifiant diester 1,2-cyclohexane dicarboxylate répondant à la formule (I) :



5

dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné ; et

- une résine plastifiante hydrocarbonée dont la température de transition vitreuse (Tg) est supérieure à 0°C.

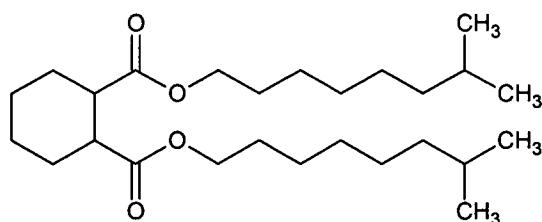
23. Système plastifiant selon la revendication 22, dans lequel les radicaux R représentent un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 15 atomes de carbone.

15

24. Système plastifiant selon la revendication 23, dans lequel les radicaux R comportent de 8 à 11 atomes de carbone.

20

25. Système plastifiant selon la revendication 24, dans lequel le plastifiant diester est un diisononyle 1,2-cyclohexane dicarboxylate, de formule (II) :



26. Système plastifiant selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans lequel la température de transition vitreuse (Tg) de la résine hydrocarbonée est supérieure à + 20°C.

25

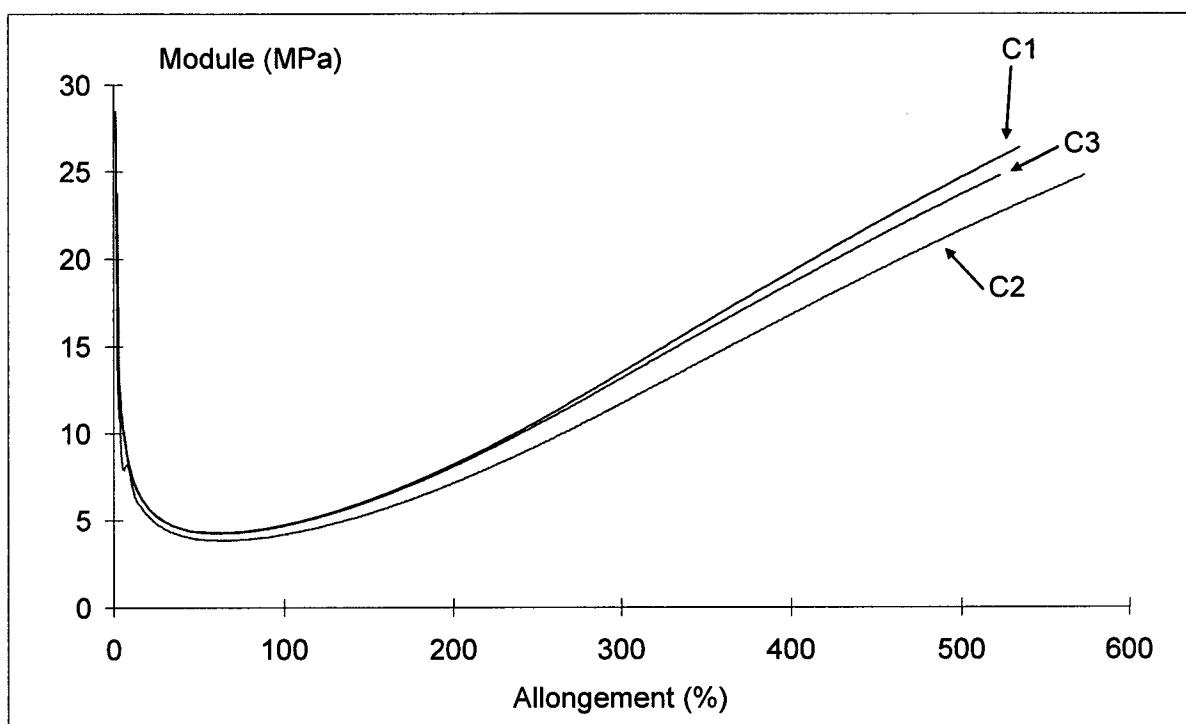
27. Système plastifiant selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans lequel la masse moléculaire moyenne en nombre de la résine hydrocarbonée est comprise entre 400 et 2000 g/mol.

30

28. Système plastifiant selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel l'indice de polymolécularité de la résine hydrocarbonée est inférieur à 3.

29. Système plastifiant selon l'une quelconque des revendications 22 à 28, dans lequel la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène 5 (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, et les mélanges de ces résines.
30. Système plastifiant selon la revendication 29, dans lequel la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, 10 les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.
- 15 31. Utilisation d'un système plastifiant selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, pour la plastification d'une composition de caoutchouc diénique pour pneumatique.

1/1

Figure

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/003809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B60C1/00 C08K5/12 C08L21/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K B60C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	EP 1 820 667 A (BRIDGESTONE CORP [JP]) 22 August 2007 (2007-08-22) page 3, paragraph 9 page 4, paragraphs 11,12 page 6, paragraph 25 page 7, paragraph 33 – page 8, paragraph 38 page 8, paragraph 48 page 9, paragraph 52 page 10, paragraph 59	1-7, 15-18,20
X A	JP 07 011074 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) 13 January 1995 (1995-01-13) abstract	1-7, 15-17 8-14, 18-31
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report	
21 juillet 2008	28/07/2008	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Denis, Cécile	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/003809

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 028752 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 4 January 2007 (2007-01-04)	1-7, 15
A	page 3, paragraph 13-17 page 12, paragraphs 83,84 -----	8-14, 16-31
A	FR 2 866 028 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 August 2005 (2005-08-12) page 2, lines 1-26 page 11, lines 1-19 examples c2,c3; table 1 -----	1-31
A	US 6 405 775 B1 (MALY NEIL ARTHUR [US] ET AL) 18 June 2002 (2002-06-18) column 1, lines 40-68 examples B,C; table 1 examples E,F; table 3 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/003809

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 1820667	A 22-08-2007	WO 2006062015	A1		15-06-2006
JP 7011074	A 13-01-1995	JP	3456226	B2	14-10-2003
DE 102005028752	A1 04-01-2007	CA CN EP WO	2606551 101203477 1893558 2006136471	A1 A A1 A1	28-12-2006 18-06-2008 05-03-2008 28-12-2006
FR 2866028	A 12-08-2005	BR CA CN EP WO JP KR US	PI0507641 2554533 1918225 1730229 2005087859 2007522299 20060134978 2008156404	A A1 A A1 A1 T A A1	10-07-2007 22-09-2005 21-02-2007 13-12-2006 22-09-2005 09-08-2007 28-12-2006 03-07-2008
US 6405775	B1 18-06-2002	US	2002010275	A1	24-01-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/EP2008/003809

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08K5/12 C08L21/00

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 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
X, P	EP 1 820 667 A (BRIDGESTONE CORP [JP]) 22 août 2007 (2007-08-22) page 3, alinéa 9 page 4, alinéas 11,12 page 6, alinéa 25 page 7, alinéa 33 – page 8, alinéa 38 page 8, alinéa 48 page 9, alinéa 52 page 10, alinéa 59 ----- JP 07 011074 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) 13 janvier 1995 (1995-01-13) ----- abrégé -----	1-7, 15-18,20 ----- 1-7, 15-17 8-14, 18-31 -----
X A		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juillet 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/07/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, Cécile

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2008/003809

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 10 2005 028752 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 4 janvier 2007 (2007-01-04)	1-7, 15
A	page 3, alinéa 13-17 page 12, alinéas 83,84 -----	8-14, 16-31
A	FR 2 866 028 A (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 août 2005 (2005-08-12) page 2, ligne 1-26 page 11, ligne 1-19 exemples c2,c3; tableau 1 -----	1-31
A	US 6 405 775 B1 (MALY NEIL ARTHUR [US] ET AL) 18 juin 2002 (2002-06-18) colonne 1, ligne 40-68 exemples B,C; tableau 1 exemples E,F; tableau 3 -----	1-31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

 Demande Internationale n°
 PCT/EP2008/003809

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1820667	A	22-08-2007	WO	2006062015 A1		15-06-2006
JP 7011074	A	13-01-1995	JP	3456226 B2		14-10-2003
DE 102005028752	A1	04-01-2007	CA	2606551 A1		28-12-2006
			CN	101203477 A		18-06-2008
			EP	1893558 A1		05-03-2008
			WO	2006136471 A1		28-12-2006
FR 2866028	A	12-08-2005	BR	PI0507641 A		10-07-2007
			CA	2554533 A1		22-09-2005
			CN	1918225 A		21-02-2007
			EP	1730229 A1		13-12-2006
			WO	2005087859 A1		22-09-2005
			JP	2007522299 T		09-08-2007
			KR	20060134978 A		28-12-2006
			US	2008156404 A1		03-07-2008
US 6405775	B1	18-06-2002	US	2002010275 A1		24-01-2002