

(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 août 2015 (27.08.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/124679 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08C 19/44* (2006.01)
C08C 19/42 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/053517

(22) Date de dépôt international :
19 février 2015 (19.02.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1451385 21 février 2014 (21.02.2014) FR

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

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

(72) Inventeurs : **LABRUNIE, Philippe**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **GALLEGO, Jean-Christophe**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

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

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes-Dechaux,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A PLASTICISING SYSTEM BASED ON OIL AND HYDROCARBONATED RESIN HAVING A LOW GLASS TRANSITION TEMPERATURE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN SYSTEME PLASTIFIANT A BASE D'HUILE ET DE RESINE HYDROCARBONNEE DE FAIBLE TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition based on at least one diene elastomer, a reinforcing filler, a vulcanisation system and a combination of plasticisers, said combination of plasticisers comprising a plasticiser oil and more than 15 pce (parts by weight per hundred parts of elastomer) of hydrocarbonated resin, said carbonated resin having a glass transition temperature (Tg) of between -40°C and 20°C, the total amount of plasticiser being higher than, or equal to, 40 pce and the amounts of reinforcing filler and plasticiser being such that the ratio of the total amount of filler and the total amount of plasticiser ranges between 1.3 and 2.

(57) Abrégé : L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de vulcanisation et une combinaison de plastifiants, ladite combinaison de plastifiants comprenant une huile plastifiante et plus de 15 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) de résine hydrocarbonnée, ladite résine carbonée présentant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre -40°C et 20°C, le taux total de plastifiant étant supérieur ou égal à 40 pce et les taux de charge renforçante et de plastifiant étant tels que le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 2.

WO 2015/124679 A1

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN SYSTEME PLASTIFIANT A
BASE D'HUILE ET DE RESINE HYDROCARBONEE DE FAIBLE TEMPERATURE
DE TRANSITION VITREUSE**

5

[001] L'invention est relative aux compositions, notamment pour pneumatiques et plus particulièrement aux compositions comprenant un système plastifiant à base de résine de faible température de transition vitreuse (Tg).

10 **[002]** Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation des autres propriétés du pneumatique. Les manufacturiers ont développé des compositions de pneumatique permettant de diminuer cette résistance au roulement, notamment par l'introduction de silice comme charge renforçante, ou de résine de haute température
15 de transition vitreuse comme plastifiant.

[003] Par exemple, les Demanderesses ont déjà décrit l'utilisation de résines de haute Tg, comme décrit dans les documents WO-2005/087859 ou WO-2006/061064.

[004] Quelques documents décrivent l'utilisation de résines de faible Tg, comme par exemple dans le document JP-2005213486 qui propose l'utilisation de résine de faible
20 Tg à un taux compris entre 0,5 et 5 pce pour améliorer le collant à cru et la faisabilité industrielle des compositions. Le document US-2007/0167557 propose l'utilisation de résine de faible Tg à un taux de 10 pce pour améliorer la résistance à l'écaillage. Quant au document JP-2001144262, il décrit des compositions dont la résistance à l'abrasion et l'adhérence sont améliorées, et qui comprennent des résines de faible Tg.

25 **[005]** Néanmoins, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer en même temps toutes les performances des compositions pour pneumatique et notamment la résistance au roulement, l'adhésion sur sol sec, l'adhésion sur sol humide, la dureté des compositions cuites, associée au comportement routier et au confort de conduite, en même temps que la viscosité des compositions crues, associée
30 à la facilité de mise en œuvre industrielle des compositions (processabilité).

[006] A présent, les Demanderesses ont montré que des compositions particulières à base de résine de faible Tg, permettraient d'avoir un compromis amélioré entre de nombreuses performances recherchées pour les compositions de pneumatique, c'est-à-dire la résistance au roulement, l'adhésion sur sol sec, l'adhésion sur sol humide, la

- 2 -

dureté des compositions cuites, en même temps que la viscosité des compositions crues.

[007] L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de vulcanisation et une combinaison de plastifiants, ladite combinaison de plastifiants comprenant une huile plastifiante et plus de 15 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) de résine hydrocarbonée, ladite résine carbonée présentant une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre -40°C et 20°C, le taux total de plastifiant étant supérieur ou égal à 40 pce et les taux de charge renforçante et de plastifiant étant tels que le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 2.

[008] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle ledit 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. De préférence, ledit élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et de styrène, et les mélanges de ces élastomères.

[009] Préférentiellement également, l'invention concerne une composition telle que 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 30 à 200 pce, de préférence de 30 à 150 pce.

[0010] Selon un premier mode de réalisation préférentiel, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone. De préférence, le taux de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 60 à 110 pce.

[0011] Selon un second mode de réalisation préférentiel, alternatif au premier mode de réalisation ci-dessus, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice. De préférence, le taux de silice est compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 70 à 120 pce.

[0012] De manière préférentielle, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux total de plastifiants est supérieur ou égal à 50

pce, de préférence compris dans un domaine allant de 50 à 120 pce. De préférence, le taux total de plastifiants est compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce, de préférence de 50 à 80 pce.

5 **[0013]** Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle l'huile plastifiante est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

10 **[0014]** Préférentiellement également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux d'huile plastifiante est compris dans un domaine allant de 2 à 80 pce, de préférence de 5 à 60 pce.

15 **[0015]** De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C est compris dans un domaine allant de 15 à 70 pce, de préférence de 15 à 50 pce, et plus préférentiellement, de 20 à 40 pce.

20 **[0016]** De préférence également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente une Tg comprise entre -40°C et 0°C, plus préférentiellement entre -30°C et 0°C et plus préférentiellement encore entre -20°C et 0°C.

25 **[0017]** De préférence encore, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 800 g/mol, de préférence inférieure à 600 g/mol ; et plus préférentiellement, inférieure à 400 g/mol.

30 **[0018]** Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente un point de ramollissement compris dans un domaine allant de 0 à 50°C, préférentiellement de 0 à 40°C, plus préférentiellement de 10 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C.

[0019] Préférentiellement également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée

- 4 -

comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.

5 **[0020]** Plus préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 1,8, de préférence de 1,4 à 1,7.

[0021] De manière préférentielle, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus comprenant en outre dans la combinaison de plastifiants, une résine de Tg supérieure à 20°C.

10 **[0022]** L'invention concerne également un pneumatique comprenant une composition telle que définie ci-dessus.

[0023] De préférence, l'invention concerne un pneumatique tel que défini ci-dessus comprenant ladite composition telle que définie ci-dessus dans tout ou partie de la bande de roulement.

15 **[0024]** Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agricole, ou de manutention.

20 I- Constituants de la composition

25 **[0025]** Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de vulcanisation et une combinaison de plastifiants, ladite combinaison de plastifiants comprenant une huile plastifiante et plus de 15 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) de résine hydrocarbonée, ladite résine carbonée présentant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre -40°C et 20°C, le taux total de plastifiant étant supérieur ou égal à 40 pce et les taux de charge renforçante et de plastifiant étant tels que le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 2.

30 **[0026]** 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.

5 [0027] 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).

10

I-1 Elastomère diénique

[0028] Les compositions peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

15 [0029] 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 deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

20 [0030] 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 (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
25
30 un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0031] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions selon l'invention:

- 6 -

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

[0032] 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.

[0033] 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, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0034] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que

aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778, US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que
5 décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des
10 élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

[0035] Ces élastomères fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des élastomères non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un élastomère fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un élastomère couplés et/ou étoilés à l'étain (décrit dans WO 11/042507), ce dernier
15 représentant un taux compris de 5 à 50%, par exemple de 25 à 50%.

[0036] 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
20 vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de
25 butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -60°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise
30 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
35 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.

5 **[0037]** En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement
10 choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

15 **[0038]** Selon un mode de réalisation particulier, la composition comporte de 50 à 100 pce d'un élastomère SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR").

[0039] Selon un autre mode particulier de réalisation, l'élastomère diénique est un coupage (mélange) SBR/BR.

20 **[0040]** Selon d'autres modes de réalisation possibles, l'élastomère diénique est un coupage SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR).

[0041] 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%
25 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.

30 **[0042]** Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est un élastomère majoritairement isoprénique (c'est-à-dire dont la fraction massique d'élastomère isoprénique est la plus grande, comparée à la fraction massique des autres élastomères). Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère

- diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.
- 10 **[0043]** Préférentiellement, selon un autre mode de réalisation, la composition de caoutchouc comprend de façon majoritaire (c'est-à-dire avec le taux massique le plus élevé), un élastomère diénique non isoprénique. Par « élastomère diénique non isoprénique », doit être compris au sens de la présente demande un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes
- 15 (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone) autres que l'isoprène. Ainsi, les élastomères diéniques non isopréniques au sens de la présente définition, comprennent donc également des copolymères comprenant de l'isoprène à titre de co-monomère. Le caoutchouc naturel et les homopolymères isopréniques (c'est-à-dire constitués de monomères isoprène fonctionnalisés ou non) sont exclus de
- 20 la présente définition. Selon ce mode préférentiel de réalisation, tous les élastomères cités précédemment à l'exception du caoutchouc naturel et des polyisoprènes conviennent à titre d'élastomère diénique non isoprénique. Notamment, on pourra utiliser les élastomères diéniques non isopréniques choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les
- 25 polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
- 30 Toujours selon ce mode de réalisation préférentiel, on comprendra qu'en cas de coupage d'élastomères, le taux total des élastomères dits « non isopréniques » doit être supérieur au taux total des élastomères choisis dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. Préférentiellement selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique non
- 35 isoprénique est de plus de 50 pce, plus préférentiellement d'au moins 60 pce, de

manière plus préférentielle d'au moins 70 pce, plus préférentiellement encore d'au moins 80 pce et de manière très préférentielle d'au moins 90 pce. En particulier selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique non isoprénique est très préférentiellement de 100 pce.

- 5 **[0044]** 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
10 préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un
15 polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

[0045] Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple entre 30 et 90 pce, en particulier entre 40 et 90 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec un élastomère à basse Tg.

- 20 **[0046]** 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).

25

I-2 Charge renforçante

- [0047]** La composition selon l'invention comprend une 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
30 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.

[0048] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement

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

[0049] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-
10 A-2008/003435.

[0050] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de
15 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices
20 "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[0051] La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0052] Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément
25 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
30 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.

[0053] 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).

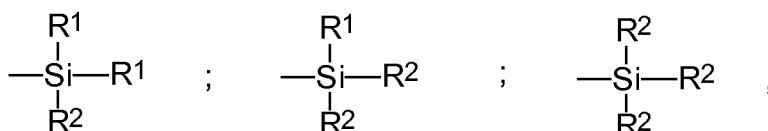
[0054] Convienient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

5 (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) ;

10 - Z répond à l'une des formules ci-après:



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
15 (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 alkoxy en C1-C18 ou cycloalkoxy en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C8 et cycloalkoxy en C5-C8,
20 plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C4, en particulier méthoxy et éthoxy).

[0055] 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
25 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés (x = 2).

[0056] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C1-C4)-
30 alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-

triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples

5 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).

[0057] 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 fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de

10 brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0058] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 13 et encore plus préférentiellement entre 5 et 11 pce.

[0059] 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.

20

[0060] 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.

25

[0061] La fraction volumique de charge renforçante dans la composition de caoutchouc est définie comme étant le rapport du volume de la charge renforçante sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé en additionnant le volume de chacun des constituants de la composition. La fraction volumique de charge renforçante dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de la charge renforçante sur la somme des volumes de chacun des constituants de la

30

composition, typiquement, cette fraction volumique est comprise entre 10 % et 30 %, préférentiellement entre 15 % et 25%. D'une manière préférentielle équivalente, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 30 à 200 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce et de manière très préférentielle, de 50 à 135 pce. En dessous de 30 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance à l'usure tandis qu'au-dessus de 200 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.

[0062] Par charge renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend par charge renforçante majoritaire toute charge renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%.

[0063] Selon un mode de réalisation, la composition comprend du noir de carbone comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec de la silice, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de noir est préférentiellement compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 60 à 110 pce. Le taux de silice est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0 à 50 pce, de préférence de 0 à 30 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de silice est préférentiellement de 0 pce ou inférieur à 10 pce.

[0064] Selon un mode de réalisation, la composition comprend de la silice comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec du noir de carbone, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de silice est préférentiellement compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 70 à 120 pce. Le taux de noir est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0 à 50 pce, de préférence de 1 à 30 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de noir est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 5 pce et préférentiellement inférieur ou égal à 4 pce.

I-3 Système de vulcanisation

[0065] Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation

connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

[0066] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce lorsque
5 la composition de l'invention est destinée, selon un mode préférentiel de l'invention, à constituer une bande de roulement de pneumatique.

[0067] 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
10 guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le
15 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"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces
20 composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

I-4 Combinaison de plastifiants

[0068] La composition selon l'invention comporte en outre une combinaison de plastifiants ou système plastifiant. Cette combinaison de plastifiant est composé au
25 moins d'huile plastifiante et d'une résine hydrocarbonée de faible Tg. En plus de ces deux agents plastifiants, la composition peut comprendre de manière optionnelle une résine hydrocarbonée de haute Tg.

[0069] Le taux total de plastifiant dans la composition est supérieur ou égal à 40 pce, plus préférentiellement supérieur ou égal à 50 pce, de préférence de 50 à 120 pce, en
30 particulier de 50 à 100 pce, par exemple de 50 à 80 pce. En dessous de 50 pce, et surtout en dessous de 40 pce de plastifiant, la composition pourrait être moins performante quant à la processabilité industrielle.

I-4-1 Huile plastifiante

[0070] Le premier plastifiant de la combinaison de plastifiant de la composition de l'invention est une huile d'extension (ou résine plastifiante) liquide à 20 °C, dit à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C.

[0071] Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique connue pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

[0072] Conviennent particulièrement les huiles d'extension choisies dans le groupe constitué par les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters non aqueux et non hydrosolubles, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélaates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C18, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

[0073] Préférentiellement, le taux d'huile d'extension est compris entre 2 et 80 pce, plus préférentiellement entre 5 et 60 pce, encore plus préférentiellement entre 10 et 50 pce. En dessous de 2 pce d'huile ou au-dessus de 80 pce d'huile, la composition pourrait être moins performante en adhérence sur sol mouillé, de par une Tg du mélange trop haute ou trop basse.

I-4-2 Résine de faible Tg

[0074] Le deuxième plastifiant de la combinaison de plastifiant de la composition de l'invention est une résine hydrocarbonée visqueuse à 20 °C, dit à « faible Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg comprise dans un domaine allant de -40 °C à 20°C.

[0075] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée de faible Tg présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

- une Tg comprise entre -40°C et 0°C, plus préférentiellement entre -30°C et 0°C et plus préférentiellement encore entre -20°C et 0°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 800 g/mol, de préférence inférieure à 600 g/mol et plus préférentiellement inférieure à 400 g/mol ;
- un point de ramollissement compris dans un domaine allant de 0 à 50°C, préférentiellement de 0 à 40°C, plus préférentiellement de 10 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

[0076] Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée de faible Tg présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.

[0077] Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball"). La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3

colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

5 [0078] Les résines hydrocarbonées thermoplastiques peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

10 [0079] A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertbutylstyrène, 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
15 (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.

[0080] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères
20 ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un
25 plastifiant liquide, par exemple une huile MES ou TDAE. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène,
30 racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

[0081] Les résines préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :

- 19 -

- résines aliphatiques : par la société CRAY VALLEY sous la dénomination « Wingtack 10 » ($M_n=480$ g/mol ; $M_w=595$ g/mol ; $I_p=1.2$; $SP=10^\circ\text{C}$; $T_g=-28^\circ\text{C}$),
 - 5 - résines coumarone indène : par la société Rütgers Chemicals sous la dénomination « Novares C30 » ($M_n=295$ g/mol ; $M_w=378$ g/mol ; $I_p=1.28$; $SP=25^\circ\text{C}$; $T_g=-19^\circ\text{C}$);
 - résines de coupe C9 aliphatique et aromatique : par la société Rütgers Chemicals sous la dénomination « Novares TT30 » ($M_n=329$ g/mol ; $M_w=434$ g/mol ; $I_p=1.32$; $SP=25^\circ\text{C}$; $T_g=-12^\circ\text{C}$).
- 10 **[0082]** Le taux de résine plastifiante hydrocarbonée de faible T_g est supérieur ou égal à 15 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 15 pce à 70 pce, préférentiellement de 15 à 50 pce, encore plus préférentiellement entre 20 et 40 pce. En effet, en dessous de 15 pce de résine de faible T_g , la composition pourrait présenter des problèmes de collant et donc de processabilité industrielle

15

I-4-3 Résine de haute T_g

- [0083]** Optionnellement, la combinaison de plastifiant peut contenir également une résine hydrocarbonée thermoplastique dont la T_g est supérieure à 20°C . Cette résine est un solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant
- 20 liquide tel qu'une huile ou visqueux tel qu'une résine de faible T_g .

[0084] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée thermoplastique présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

- une T_g supérieure à 30°C ;
- 25 - une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 400 et 2000 g/mol, plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids).

[0085] Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée thermoplastique

30 présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.

[0086] 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").

[0087] Les résines hydrocarbonées thermoplastiques peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

[0088] A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe 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.

[0089] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un plastifiant liquide, par exemple une huile MES ou TDAE. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

[0090] 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 "Escorez 1273" ;
- 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".

[0091] A titre d'exemples d'autres résines préférentielles, on peut citer également les résines alpha-méthyl-styrène modifiées phénol. Pour caractériser ces résines modifiées phénol, on rappelle qu'il est utilisé de manière connue un indice dit "indice hydroxyle" (mesuré selon norme ISO 4326 et exprimé en mg KOH/g). Les résines alpha-méthyl-styrène, notamment celles modifiées phénol, sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société Arizona Chemical sous les dénominations "Sylvares SA 100" (Mn = 660 g/mol ; Ip = 1,5 ; Tg = 53°C) ; "Sylvares SA 120" (Mn = 1030 g/mol ; Ip = 1,9 ; Tg = 64°C) ; "Sylvares 540" (Mn = 620 g/mol ; Ip = 1,3 ; Tg = 36°C ; indice d'hydroxyle = 56 mg KOH/g) ; "Silvares 600" (Mn = 850 g/mol ; Ip = 1,4 ; Tg = 50°C ; indice d'hydroxyle = 31 mg KOH/g).

[0092] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, lorsqu'elle est incluse dans la composition, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 5 à 50 pce, préférentiellement allant de 7 à 40 pce, encore plus préférentiellement de 10 à 35 pce. Préférentiellement également, le taux de résine plastifiante est compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce, et plus préférentiellement de 5 à 15 pce.

I-5 Rapport des taux de charge et de plastifiant

[0093] Selon l'invention, les taux de charge renforçante et de plastifiant sont tels que le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 2. En dessous de 1,3 la composition pourrait présenter une
5 moindre dureté entraînant une moindre performance de comportement véhicule tandis qu'au-dessus de 2 la composition pourrait présenter un fort mooney entraînant une moindre processabilité industrielle.

[0094] De préférence, le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 1,8 et de préférence de 1,4 à 1,7.

10

I-6 Autres additifs possibles

[0095] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de bandes
15 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).

[0096] 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.

[0097] 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
25 l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

II- Préparation des compositions de caoutchouc

[0098] Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une
30 première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième

phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-
5 0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0099] 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 combinaison de plastifiants (et éventuellement les agents de
10 couplage et/ou d'autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation), 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
15 tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de vulcanisation durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

[00100] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le
20 système de vulcanisation à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[00101] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple
25 sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis afin d'obtenir des produits tels qu'une bande de roulement. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[00102] La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une
30 température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

[00103] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

III- Exemples de réalisation de l'invention

5 III-1 Préparation des exemples

[00104] Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit précédemment.

III-2 Caractérisation des exemples

10 **[00105]** Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

- Viscosité Mooney ou Plasticité Mooney (avant cuisson):

15 **[00106]** 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
20 en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre). Plus la valeur de Mooney est basse, plus la viscosité avant cuisson est faible et meilleure est la processabilité de la composition.

- Dureté Shore A :

25 **[00107]** La dureté shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

- Propriétés dynamiques (après cuisson):

30 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 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions variables de température, notamment à 0°C, 23°C, 40°C et 100°C selon la norme ASTM D 1349 – 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1 % (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte ($\tan \delta$). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan \delta$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$), ainsi que l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne). Pour la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 0°C, plus la valeur est élevée, plus la composition permettra une bonne adhérence humide. Pour la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 100°C, plus la valeur est élevée, plus la composition permettra une bonne adhérence sur sol sec. Pour les valeurs de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C et à 40°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement faible.

III-3 Exemples

[00108] Les compositions sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur externe à basse température (les cylindres constitutifs du mélangeur étant à environ 30°C).

[00109] Les exemples présentés dans le tableau 1 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie de compositions témoins (T1 à T9) à la composition C1 conforme à l'invention. Les résultats de mesure des propriétés mesurées avant et après cuisson sont présentés au tableau 2.

[00110] Par rapport aux compositions témoins, on note que la composition conforme à l'invention présente le meilleur compromis de performances entre le Mooney, la dureté et les différentes mesures de $\tan(\delta)_{\max}$ à 0°C, 23°C, 40°C et 100°C. Ces résultats montrent que les compositions de l'invention permettent de bonnes performances sur les aspects essentiels que sont la processabilité, le comportement routier, l'adhérence sur sol sec, l'adhérence sur sol humide et la résistance au roulement. Aucune des compositions témoin ne permet un aussi bon compromis de toutes ces performances à la fois.

Tableau 1

Composition	C1	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
SBR 1 (1)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
SBR 2 (2)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Noir de Carbone (3)	75	75	75	75	45	75	5	75	75	25
Silice (4)	25	25	25	25	25	25	25	25	75	25
TOTAL CHARGE	100	100	100	100	70	100	30	100	150	50
Huile (5)	38	0	64	54	10	10	2	2	38	38
Résine faible Tg (6)	26	64	0	10	26	26	15	15	26	26
TOTAL PLASTIFIANTS	64	64	64	64	36	36	17	17	64	64
Agent de couplage (7)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxydant (8)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Acide stéarique (9)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Accélérateur (10)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
Soufre	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Oxyde de zinc (11)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C/P	1,56	1,56	1,56	1,56	1,94	2,78	1,76	5,88	2,34	0,78

- (1) SBR avec 40% de motif styrène et 16% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg =
5 -30°C)
- (2) SBR avec 41% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg =
-29°C)
- (3) Grade ASTM N134 (société Cabot)
- (4) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS »
- 10 (5) Huile TDAE « Vivatex 500 » de la société Klaus Dahleke
- (6) Résine hydrocarbonée de faible Tg « Novares C30 » de la société Rütgers
Chemical
- (7) Agent de couplage : TESPT (« Si69 » de la société Evonik - Degussa)
- (8) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la
15 société Flexsys et Cire anti-ozone
- (9) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (10) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société
Flexsys)
- (11) Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore

- 27 -

Tableau 2

Composition	C1	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Mooney	48,2	63,2	43,0	44,8	59,2	52,4	88,7	94,1	135,4	22,5
Dureté Shore A.	55,9	59,0	54,8	56,1	55,0	46,3	72,2	82,2	76,7	32,4
Tan(δ)max 0°C	0,94	1,06	0,79	0,82	0,91	0,74	0,71	0,48	0,83	0,76
Tan(δ)max 23°C	0,55	0,58	0,53	0,52	0,39	0,60	0,17	0,52	0,63	0,28
Tan(δ)max 40°C	0,32	0,35	0,30	0,31	0,24	0,38	0,12	0,41	0,43	0,22
Tan(δ)max 100°C	0,31	0,33	0,28	0,30	0,19	0,36	0,07	0,33	0,46	0,13

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de vulcanisation et une combinaison de plastifiants, ladite
5 combinaison de plastifiants comprenant une huile plastifiante et plus de 15 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) de résine hydrocarbonée, ladite résine carbonée présentant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre -40°C et 20°C, le taux total de plastifiant étant supérieur ou égal à 40 pce et les taux de charge renforçante et de plastifiant étant
10 tels que le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 2.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de
15 synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ledit élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les
20 polybutadiènes, les copolymères de butadiène et de styrène, et les mélanges de ces élastomères.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les
25 noirs de carbone et les mélanges de ces derniers.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 30 à 200
pce, de préférence de 30 à 150 pce.
30
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
35 laquelle le taux de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 60 à 110 pce.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice.
9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 50 à 140 pce, de préférence de 70 à 120 pce.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux total de plastifiants est supérieur ou égal à 50 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 50 à 120 pce.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux total de plastifiants est compris dans un domaine allant de 50 à 100 pce, de préférence de 50 à 80 pce.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'huile plastifiante est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux d'huile plastifiante est compris dans un domaine allant de 2 à 80 pce, de préférence de 5 à 60 pce.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C est compris dans un domaine allant de 15 à 70 pce, de préférence de 15 à 50 pce.
15. Composition selon la revendication 14 dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C est compris dans un domaine allant de 20 à 40 pce.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente une Tg comprise entre -40°C et 0°C, plus préférentiellement entre -30°C et 0°C et plus préférentiellement encore entre -20°C et 0°C.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 800 g/mol, de préférence inférieure à 600 g/mol.
18. Composition selon la revendication 17 dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 400 g/mol.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente un point de ramollissement compris dans un domaine allant de 0 à 50°C, préférentiellement de 0 à 40°C, plus préférentiellement de 10 à 40°C, de préférence de 10 à 30°C.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée précédemment mentionnée comme résine hydrocarbonée de Tg comprise entre -40°C et 20°C présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport du taux total de charge et du taux total de plastifiant est compris dans un domaine allant de 1,3 à 1,8, de préférence de 1,4 à 1,7.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre dans la combinaison de plastifiants, une résine de Tg supérieur à 20°C.
23. Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
24. Pneumatique selon la revendication précédente comprenant ladite composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 dans tout ou partie de la bande de roulement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B60C1/00 C08C19/42 C08C19/44 C08L9/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C C08C C08L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 524 164 A1 (SEMPERIT AG [AT]) 20 January 1993 (1993-01-20) the whole document -----	1-24
A	WO 2013/092096 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CLADIÈRE JULIEN [FR]; VA) 27 June 2013 (2013-06-27) the whole document -----	1-24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 April 2015	Date of mailing of the international search report 21/04/2015	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Trauner, H	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/053517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0524164	A1	20-01-1993	AT 396909 B 27-12-1993
		EP 0524164 A1	20-01-1993
		US 5252649 A	12-10-1993

WO 2013092096	A1	27-06-2013	EP 2794669 A1 29-10-2014
		FR 2984904 A1	28-06-2013
		US 2014350138 A1	27-11-2014
		WO 2013092096 A1	27-06-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/053517

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08C19/42 C08C19/44 C08L9/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 524 164 A1 (SEMPERIT AG [AT]) 20 janvier 1993 (1993-01-20) le document en entier -----	1-24
A	WO 2013/092096 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CLADIÈRE JULIEN [FR]; VA) 27 juin 2013 (2013-06-27) le document en entier -----	1-24
☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
2 avril 2015	21/04/2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/053517

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0524164	A1	20-01-1993	AT 396909 B	27-12-1993
			EP 0524164 A1	20-01-1993
			US 5252649 A	12-10-1993

WO 2013092096	A1	27-06-2013	EP 2794669 A1	29-10-2014
			FR 2984904 A1	28-06-2013
			US 2014350138 A1	27-11-2014
			WO 2013092096 A1	27-06-2013
