

(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
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013221 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 21/00, B60C 1/00

(74) Mandataire : **BOLINCHES, Michel**; M.F.P.Michelin,
SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand
Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2003/007971

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 22 juillet 2003 (22.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09630 29 juillet 2002 (29.07.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];
Route Louis Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **LABAUZE,
Gérard** [FR/FR]; 3, rue du Parc de Montjuzet, F-63100
Clermont-Ferrand (FR). **MATHIEU, Samuel** [FR/FR]; 36,
rue de Montjuzet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR THE THREAD CAP OF A PNEUMATIC TYRE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a crosslinked or crosslinkable rubber composition used for constructing a pneumatic tyre thread which exhibits an improved tear resistance, and to a pneumatic tyre cover comprising said pneumatic tyre thread. Said invention relates mainly to tyres for passenger cars. The inventive rubber composition containing a plasticising resin with an average molecular mass ranging from 400 to 2000 g/mol, is embodied in such a way that said resin contains units resulting from the polymerisation of unsaturated monocyclic or bicyclic terpene according to a mass fraction ranging from 70 % to 100 % and has a vitreous transition temperature which is higher than 50 °C and less than 120 °C.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance à l'usure améliorée, une telle bande de roulement et une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de roulement. L'invention s'applique notamment à des enveloppes de pneumatique de type tourisme. Une composition de caoutchouc selon l'invention, qui comprend une résine plastifiante de masse moléculaire moyenne en nombre allant de 400 à 2000 g/mol, est telle que ladite résine comprend des unités issues de la polymérisation d'un terpène insaturé monocyclique ou bicyclique, selon une fraction massique allant de 70 % à 100 %, et en ce que ladite résine présente une température de transition vitreuse supérieure à 50 °C et inférieure à 120 °C.

WO 2004/013221 A1

Composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique :

La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une
5 résistance à l'usure améliorée, une telle bande de roulement et une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de roulement. L'invention s'applique notamment à des enveloppes de pneumatique de type tourisme.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés
10 mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

Parmi les nombreuses solutions proposées pour réduire l'hystérèse de compositions de bande
15 de roulement et, par conséquent, la résistance au roulement de pneumatiques comportant de telles compositions, on peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet US-A-4 550 142, US-A-5 001 196, EP-A-299 074 ou EP-A-447 066.

On a également cherché à améliorer l'adhérence des pneumatiques en utilisant des compositions de caoutchouc pour bande de roulement incorporant des plastifiants spécifiques.

20 Le document de brevet européen EP-A-1 028 130 décrit ainsi une composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique qui est destinée à améliorer l'adhérence du pneumatique l'incorporant. Cette composition de caoutchouc comprend une résine polymérique obtenue par copolymérisation de dicyclopentadiène et de limonène. Les unités issues de la polymérisation du limonène peuvent être présentes indifféremment en quantité minoritaire ou majoritaire dans cette
25 résine, comme le montrent les exemples de réalisation de ce document dans lesquels les résines ont été obtenues avec des fractions massiques de 32 % de limonène pour 68 % de dicyclopentadiène (exemples 1 à 9) ou bien de 67 % de limonène pour 33 % de dicyclopentadiène (exemple 10).

Les documents de brevet européens EP-A-1 063 246, EP-A-1 029 873, EP-A-990 669 et EP-A-1 077 223 décrivent également des compositions de caoutchouc pour bande de roulement de
30 pneumatique qui sont destinées à améliorer l'adhérence des pneumatiques les incorporant. Ces compositions de caoutchouc comprennent chacune une résine polymérique obtenue par copolymérisation de quatre monomères constitués de dicyclopentadiène ou de diméthyl-dicyclopentadiène, de limonène, d'un hydrocarbure aromatique polycyclique (indène) et d'un hydrocarbure aromatique monocyclique (alkyl styrène ou vinyl toluène). Dans l'ensemble des

exemples de réalisation de chacun de ces documents, les fractions massiques respectives des quatre monomères précités sont soit de 25 %, 25 %, 25 %, 25 %, soit de 12,5 %, 37,5 %, 25 %, 25 %.

En plus de cette réduction de la résistance au roulement et cette amélioration de l'adhérence, il est tout aussi souhaitable d'améliorer la résistance à l'usure des bandes de roulement de pneumatique et, par conséquent d'augmenter la durée de vie de ces derniers (cette résistance à l'usure améliorée ayant également pour effet de réduire dans le temps les débris au sol de pneumatiques dus au roulage et la quantité de pneumatiques usés qui sont destinés au recyclage, ce qui contribue à préserver l'environnement).

Relativement peu de solutions ont été proposées à ce jour pour améliorer cette résistance à l'usure. On peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet JP-A-61 238501, EP-A-502728 ou EP-A-501227.

Or, il est bien connu de l'homme de l'art que l'amélioration d'une performance pour des pneumatiques est souvent obtenue au détriment des autres performances. A titre exemplatif, on peut citer l'utilisation dans des compositions de bande de roulement de polymères amorphes ou semi-cristallins présentant une température de transition vitreuse (T_g) ou de fusion élevée et une masse moléculaire réduite, utilisation qui a pour effet d'améliorer l'adhérence sur sols sec ou humide des pneumatiques correspondants mais également de pénaliser leur résistance à l'usure.

Le but de la présente invention est de proposer une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance à l'usure améliorée, et il est atteint en ce que les demandereses viennent de découvrir d'une manière surprenante qu'une résine plastifiante de masse moléculaire moyenne en nombre allant de 400 à 2000 g/mol et de température de transition vitreuse supérieure à 50° C et inférieure à 120° C qui comprend, selon une fraction massique allant de 70 % à 100 %, des unités issues de la polymérisation d'un terpène insaturé monocyclique ou bicyclique, confère à une enveloppe de pneumatique dont la bande de roulement est constituée d'une composition de caoutchouc incorporant cette résine, une résistance à l'usure améliorée par rapport à celle d'enveloppes connues dont la bande de roulement comprend une huile plastifiante à titre de plastifiant, tout en conférant à cette enveloppe selon l'invention une résistance au roulement et une adhérence sur sols sec et humide qui est proche de celles de ces mêmes enveloppes connues.

On notera que la résine plastifiante selon l'invention permet de conférer une endurance améliorée à l'enveloppe de pneumatique l'incorporant dans sa bande de roulement, dans la mesure où elle améliore la résistance de l'enveloppe à la séparation des nappes sommet de triangulation qu'elle comporte dans son armature de sommet.

5

De préférence, ladite résine présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 500 à 1000 g/mol et, à titre encore plus préférentiel, allant de 550 à 700 g/mol.

Egalement à titre préférentiel, ladite résine présente une température de transition vitreuse allant de 60° C à 100° C et, à titre encore plus préférentiel, allant de 65° C à 90° C.

10 Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, ladite résine présente un indice de polymolécularité inférieur à 2.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, ladite résine comprend lesdites unités issues de la polymérisation d'un terpène insaturé monocyclique ou bicyclique selon une fraction massique allant de 90 % à 100 %.

15

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ledit terpène insaturé dont est majoritairement ou totalement issue la résine est un terpène insaturé monocyclique, de préférence un limonène (i.e. méthyl-1 isopropényl-4 cyclohexène) tel que le d-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène (racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre du limonène).

20 Conformément à ce premier mode, la résine selon l'invention présente de préférence une température de transition vitreuse T_g allant de 60 à 80° C et, à titre encore plus préférentiel, allant de 65 à 75° C.

Selon un premier exemple de réalisation selon l'invention de ce premier mode, ladite résine comprend en outre une ou plusieurs unités issues d'au moins un monomère hydrocarboné ou non qui n'est pas un terpène insaturé monocyclique et qui peut être avantageusement un terpène insaturé bicyclique tel qu'un α -pinène (i.e. le 2,6,6-triméthylbicyclo[3.1.1]hept-2-ène), un hydrocarbure aromatique monocyclique ou polycyclique tel que le styrène ou un alkyl styrène, un diène cyclique tel que le dicyclopentadiène, un diène conjugué tel que l'isoprène, de l'acrylonitrile ou encore du méthacrylate de méthyle.

25 A titre d'exemples de telles résines selon ce premier exemple, on peut citer celles commercialisées par la société DRT sous le nom « Dercolyte L120 » et par la société ARIZONA sous les noms « Sylvares TR7125 » et « Sylvagum TR7125C », qui comprennent toutes des unités issues de la polymérisation du d-limonène ou du dipentène selon une fraction massique comprise entre 90 % et 100 %.

30

Selon un second exemple de réalisation selon l'invention de ce premier mode, ladite résine est constituée desdites unités issues de l'homopolymérisation dudit terpène insaturé monocyclique. Est avantageusement utilisable une résine issue en totalité de l'homopolymérisation du d-limonène ou du dipentène, de préférence une résine de masse moléculaire moyenne en nombre allant de 550 g/mol à 650 g/mol et une température de transition vitreuse allant de 60° C à 80° C.

On notera que le d-limonène est un extrait naturel (il se trouve à l'état naturel dans la peau des oranges) et que, par conséquent, la résine plastifiante issue de l'homopolymérisation de ce d-limonène est d'origine exclusivement naturelle, ce qui contribue à réduire la pollution de l'environnement lors du roulage de pneumatiques dont les bandes de roulement incorporent cette résine.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, ledit terpène insaturé dont est majoritairement ou totalement issue la résine est un terpène insaturé bicyclique, de préférence un α -pinène. Conformément à ce second mode, la résine selon l'invention présente de préférence une température de transition vitreuse Tg allant de 80 à 100° C.

Selon un premier exemple de réalisation selon l'invention de ce second mode, ladite résine comprend en outre une ou plusieurs unités issues d'au moins un monomère hydrocarboné ou non qui n'est pas un terpène insaturé bicyclique et qui peut être avantageusement un terpène insaturé monocyclique tel qu'un limonène ou le dipentène, ou un hydrocarbure aromatique monocyclique ou polycyclique tel que le styrène ou un alkyl styrène.

Selon un second exemple de réalisation selon l'invention de ce second mode, ladite résine est constituée desdites unités issues de la polymérisation dudit terpène insaturé bicyclique.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, ladite composition de caoutchouc est à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques issus chacun d'au moins un monomère diène conjugué ayant un taux molaire de motifs issus de diènes conjugués qui est supérieur à 50 %, et cette composition comprend ladite résine selon une fraction massique allant de 5 à 45 pce et, à titre encore plus préférentiel, selon une quantité allant de 15 à 30 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s) diénique(s)).

Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend :

- selon une quantité supérieure à 40 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -65° C et -10° C, et
- selon une quantité inférieure à 60 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -110° C et -80° C.

Ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la température de transition vitreuse est comprise entre -65°C et -10°C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4
5 supérieur à 95 %, des copolymères de butadiène et d'isoprène (BIR), des copolymères de styrène et d'isoprène (SIR), des terpolymères de styrène, butadiène, isoprène (SBIR) et par un mélange de ces élastomères.

Ledit ou chaque élastomère diénique dont la température de transition vitreuse est comprise entre -110°C et -80°C (de préférence entre -105°C et -90°C) comprend des unités butadiène selon
10 un taux égal ou supérieur à 70 % et est de préférence constitué d'un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) dont la température de transition vitreuse est comprise entre -65°C et -10°C , au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution qui
15 présente une température de transition vitreuse comprise entre -50°C et -15°C , ou un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant une température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -30°C .

Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend ledit ou lesdits élastomères diéniques de température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C selon une quantité de 100 pce, par exemple un coupage de plusieurs copolymères de styrène et
20 de butadiène préparés en solution.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques de température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C avec ledit ou lesdits élastomères diéniques de température de transition vitreuse
25 comprise entre -110°C et -80°C .

Selon un premier mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution.

Selon un second mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion.
30

Selon un troisième mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits polyisoprènes naturels ou de synthèse.

5 A titre de copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion, on peut avantageusement utiliser des copolymères présentant une quantité d'émulsifiant variant sensiblement de 1 pce à 3,5 pce, par exemple les copolymères E-SBR comprenant respectivement 1,7 pce et 1,2 pce d'émulsifiant qui sont tous deux décrits dans le document de brevet européen EP-A-1 173 338 (voir paragraphe I. des exemples de réalisation contenus dans la description de cette demande).

10 Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend en outre au moins une huile plastifiante extraite du pétrole de type paraffinique, aromatique ou naphénique, selon une quantité allant de 0 pce à 30 pce et, de préférence, allant de 0 pce à 15 pce.

Avantageusement, ladite composition de caoutchouc peut être totalement dépourvue de ladite huile plastifiante extraite du pétrole.

15 On notera que l'amélioration de la résistance à l'usure que confère la résine selon l'invention à l'enveloppe de pneumatique implique une réduction dans le temps du tassement par compression auquel est soumise en roulage la bande de roulement selon l'invention et, par conséquent, une réduction dans le temps de la perte en roulage de l'huile plastifiante extraite du pétrole, telle que l'huile aromatique.

20 Il en résulte une réduction encore accrue de la pollution de l'environnement lors du roulage, laquelle pollution est encore minimisée par la quantité réduite ou nulle d'huile qui est initialement présente dans la composition de bande de roulement selon l'invention.

25 Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, ladite composition de caoutchouc comprend en outre, selon une quantité allant de 10 pce à 40 pce, au moins un composé plastifiant non extrait du pétrole de type synthétique ou naturel, qui comprend au moins un triester d'acide gras de glycérol, de manière que l'ensemble constitué par ledit ou lesdits acides gras comprenne de l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60 %.

30 Ce composé plastifiant à base dudit triester d'acide gras de glycérol permet de minimiser dans la bande de roulement de pneumatique l'incorporant, d'une part, l'exsudation en roulage par compression du plastifiant total (incluant ladite résine et éventuellement ladite huile plastifiante extraite du pétrole) et, d'autre part, la migration dudit plastifiant vers des mélanges adjacents à la bande de roulement, ce qui se traduit par un tassement et un durcissement également minimisés pour

la bande de roulement et, par conséquent, par une conservation dans le temps des performances d'adhérence.

La composition selon l'invention comprend également une charge renforçante, selon une
5 quantité pouvant varier de 50 à 150 pce.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, ladite charge renforçante comprend une charge inorganique renforçante selon une fraction massique supérieure à 50 %.

Dans la présente demande, on entend par "charge inorganique renforçante", de manière connue, une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou
10 de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant 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 capable de remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

Avantageusement, ladite charge inorganique renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice (SiO_2). 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 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées.

De préférence, on utilise une silice présentant des surfaces spécifiques BET ou CTAB qui vont
20 toutes deux de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ à $260 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-45007 (novembre 1987); la
25 surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomère, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices
30 hautement dispersibles préférentielles, on peut citer les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 précitée.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

5 La charge renforçante selon l'invention comprend avantageusement un coupage de ladite charge inorganique renforçante avec du noir de carbone, la fraction massique de noir de carbone dans ladite charge renforçante étant préférentiellement choisie inférieure ou égale à 30 %.

Par exemple, les coupages noir/ silice ou les noirs partiellement ou intégralement recouverts de silice conviennent pour constituer la charge renforçante. Conviennent également des charges
10 inorganiques renforçantes comprenant les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

A titre de charge inorganique renforçante, on peut également utiliser, à titre non limitatif,

- des alumines (de formule Al_2O_3), telles que les alumines à dispersibilité élevée qui sont
15 décrites dans le document de brevet européen EP-A-810 258, ou encore

- des hydroxydes d'aluminium, tels que ceux décrits dans le document de brevet international WO-A-99/28376.

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de manière classique, un
20 agent de liaison charge inorganique renforçante / matrice élastomère (encore appelé agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre ladite charge inorganique et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de ladite matrice.

Par agent de couplage, on entend plus précisément un agent apte à établir une connexion
25 suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge considérée et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge au sein de la matrice élastomère. Un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée " Y-T-X ", dans laquelle:

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier
physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être
30 établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe permettant de relier Y et X.

Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

De tels agents de couplage, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de couplage connu pour, ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison ou couplage entre une charge inorganique renforçante telle que de la silice et un élastomère diénique, comme par exemple des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

Des agents de couplage silice/élastomère, notamment, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des alkoxysilanes bifonctionnels tels que des alkoxysilanes polysulfurés.

On utilise en particulier des alkoxysilanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701, US-A-4 129 585, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357 qui énoncent en détail de tels composés connus.

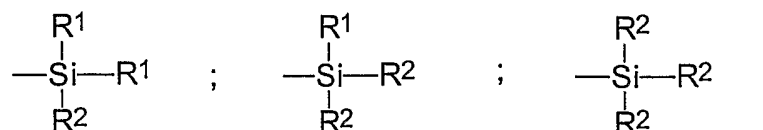
Convienient en particulier pour la mise en œuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alkoxysilanes polysulfurés symétriques répondant à la formule générale (I) suivante:

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

- n 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 C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} , notamment en C_1-C_4 en particulier le propylène);

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



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement des groupes alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier le méthoxy et/ou l'éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, on comprendra que la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris dans un domaine de 2 à 5.

Comme alkoxysilanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment les disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silylalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise notamment le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. Le TESP est commercialisé par exemple par la société Degussa sous les dénominations Si266 ou Si75 (dans le second cas, sous forme d'un mélange de disulfure (à 75% en poids) et de polysulfures), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1589. Le TESPT est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50 % en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Osi Specialties sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas, mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n proche de 4). On citera également les monoalkoxysilanes tétrasulfurés, tels que le tétrasulfure de monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPT), qui font l'objet de la demande de brevet international PCT/EP02/03774 au nom des demandereses.

Les compositions conformes à l'invention comprennent également, outre le ou les élastomères diéniques, ladite résine plastifiante, éventuellement ladite huile plastifiante, ladite charge inorganique renforçante et éventuellement ledit agent de liaison, tout ou partie des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc, tels que des pigments, des anti-oxydants, des cires anti-ozonantes, un système de réticulation à base soit de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, un ou plusieurs agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante tels que des alkylalcoxysilanes, des polyols, des amines ou des amides.

On notera que le ou l'un au moins des élastomères diéniques utilisables dans la composition selon l'invention peut comporter un ou plusieurs groupes fonctionnels spécifiquement actifs pour un couplage à ladite charge renforçante.

Pour un couplage à une charge inorganique renforçante, conviennent tous les groupes fonctionnels, couplés ou étoilés qui sont connus de l'homme du métier pour un couplage à la silice. A titre non limitatif, conviennent :

- les groupes silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, comme cela est décrit dans le document de brevet français FR-A-2 740 778 au nom de la demanderesse. Plus précisément, ce document enseigne l'utilisation d'un agent de fonctionnalisation d'un polymère vivant obtenu par voie anionique, en vue d'obtenir une fonction active pour un couplage à de la silice. Cet agent de fonctionnalisation est constitué d'un polysiloxane cyclique, tel qu'un polyméthylcyclo -tri, -tétra ou -déca siloxane, ledit agent étant, à titre préférentiel, l'hexaméthylcyclotrisiloxane. Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus peuvent être séparés du milieu réactionnel conduisant à leur formation par extraction à la vapeur d'eau du solvant, sans que leur macrostructure et, par conséquent, leurs propriétés physiques n'évoluent ; et

- les groupes alkoxysilane.

On peut citer à ce titre la réaction de fonctionnalisation décrite dans le document de brevet international WO-A-88/05448 en vue d'un couplage à de la silice, qui consiste à faire réagir sur un polymère vivant obtenu par voie anionique un composé alkoxysilane ayant au moins un reste alkoxyle non hydrolysable. Ce composé est choisi parmi les halogénoalkylalkoxysilane.

On peut également citer le document de brevet français FR-A-2 765 882, au titre de l'obtention de fonctions alkoxysilane. Ce document divulgue l'utilisation d'un trialkoxysilane, tel que le 3-glycidyloxypropyltrialkoxysilane, pour la fonctionnalisation d'un polymère diénique vivant, en vue du couplage à du noir de carbone ayant de la silice fixée à sa surface à titre de charge renforçante majoritaire.

Pour un couplage à du noir de carbone, on peut par exemple citer des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn. De tels groupes peuvent être obtenus comme connu en soi par réaction avec un agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain pouvant répondre la formule générale R_3SnCl , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la
5 formule générale R_2SnCl_2 , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale $RSnCl_3$, ou de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule $SnCl_4$ (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

Pour un couplage au noir de carbone, on peut également citer des groupes fonctionnels aminés, par exemple obtenus en utilisant la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore appelée
10 DEAB. A titre d'exemple, on peut citer les documents de brevet FR-A-2 526 030 et US-A- 4 848 511.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être préparées selon les procédés connus de travail thermo-mécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermo-mécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure de 3 à 7 minutes,
15 avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute, ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement de 3 à 5 minutes et de 2 à 4 minutes, suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80° C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation dans le cas d'une composition à réticuler au soufre.

Une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique selon l'invention est telle qu'elle est
20 constituée de ladite composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Une enveloppe de pneumatique selon l'invention comporte cette bande de roulement.

On notera que la présente invention s'applique à tous types d'enveloppes de pneumatique, pouvant par exemple être destinées à équiper des véhicules à moteur ou non, tels que des automobiles de tourisme ou de compétition ou des véhicules à deux roues - incluant bicyclettes et véhicules légers
25 à moteur tels que des motocyclettes - , des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "poids-lourd" - i.e. bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route - , engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux
30 comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Détermination des masses moléculaires des résines selon l'invention par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC) :

5 La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires des résines. A partir de produits étalons commerciaux de polystyrène de
10 basse masse moléculaire (comprise entre 104 et 90000 g/mol), les différentes masses moyennes en nombre M_n et en poids M_p sont déterminées et l'indice de polydispersité I_p calculé. Chaque échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS, modèle Alliance 2690 ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane (phase mobile), le débit de 1 ml/min., la température du système de
15 35°C et la durée d'analyse de 40 min. On utilise pour la phase stationnaire un jeu de trois colonnes en série, de dénominations commerciales respectives « WATERS type STYRAGEL HR4E » (colonne à lit mélangé), « WATERS type STYRAGEL HR1 » (de porosité 100 Angstrom) et « WATERS STYRAGEL HR0.5 » (de porosité 50 Angstrom).

Le volume injecté de la solution de chaque échantillon de résine est 100 µl. Le détecteur est un
20 réfractomètre différentiel « WATERS modèle 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM » (version 3-2).

Mesure des températures de transition vitreuse des élastomères et des plastifiants :

25 Les températures de transition vitreuse T_g des élastomères et des plastifiants ont été mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (« differential scanning calorimeter »).

Concernant les mesures de T_g pour les compositions de caoutchouc incorporant ces élastomères et ces plastifiants, on a procédé à des mesures dynamiques à une fréquence de 10 Hz et sous deux valeurs de contraintes différentes (0,2 MPa et 0,7 MPa), mesures « MDC » effectuées
30 conformément à la norme ISO 4664 (le mode de déformation étant le cisaillement et les éprouvettes étant de forme cylindrique).

Mesure des propriétés des compositions de caoutchouc :

- Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100° C mesurée selon la norme ASTM D 1646 de 1999.
- 5 - Modules d'allongement MA100 (à 100 %) mesuré selon la norme ASTM D 412.
- Indice de cassage Scott : force à la rupture (MPa) et allongement (en %) mesurés à 23° C selon la norme ASTM D 412 de 1998.
- Dureté Shore A : mesurée selon la norme ASTM D 2240 de 1997.
- Pertes hystérétiques (PH) : mesurées en % par rebond à 60° C au sixième choc, selon la
10 relation suivante : $PH (\%) = 100 \times (W_0 - W_1) / W_1$, avec W_0 : énergie fournie et W_1 : énergie restituée.
- Propriétés dynamiques en cisaillement : mesurées selon la norme ASTM D 2231-71, approuvée à nouveau en 1977 (mesure en fonction de la déformation effectuée à 10 Hz avec une déformation crête-crête de 0,15 % à 50 %, et mesure en fonction de la température effectuée à 10 Hz sous une contrainte répétitive de 70 ou 20 N/cm² avec un balayage en température de -80 à 100° C).

15

Mesure des performances des enveloppes de pneumatique :

On a utilisé des indices relatifs de performances, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant
20 compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

- La résistance au roulement de chacune des enveloppes testées a été mesurée par roulage sur un volant, à une température ambiante de 25° C, sous une charge de 392 daN et à une vitesse de 80 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant de 2,1 bars, pour des enveloppes de dimensions 175/70 R14 « MXT ».
- 25 - La résistance à l'usure de chaque enveloppe a été déterminée au moyen d'un indice relatif d'usure qui est fonction de la hauteur de gomme restante, après roulage sur un circuit routier virageux, à une vitesse moyenne de 77 km/h et jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures des bandes de roulement. On a obtenu cet indice relatif d'usure en comparant la hauteur de gomme restante d'une bande de roulement selon l'invention à la hauteur de gomme restante d'une
30 bande de roulement « témoin », laquelle présente par définition un indice d'usure de 100.

- L'adhérence de chaque enveloppe de pneumatique testée a été évaluée par la mesure de distances de freinage en mode de freinage « ABS », à la fois sur sol sec et sur sol mouillé. Plus précisément, la distance de freinage en mode « ABS » a été mesurée, sur sol sec, en passant d'une

vitesse de 70 km/h à 20 km/h et, sur sol mouillé (sol en béton poli avec 2 mm de hauteur d'eau en surface), en passant d'une vitesse de 40 km/h à 10 km/h.

5 - Le comportement sur sol mouillé de chaque enveloppe a été évalué par le temps mis pour parcourir un tour de circuit routier virageux et arrosé, une valeur attribuée de 101 correspondant au gain d'1 seconde sur ce tour de circuit.

10 - La résistance des enveloppes de pneumatique à la séparation des nappes sommet a également été évaluée au moyen d'indices relatifs de performance, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

15 Cette résistance a été mesurée par un test de roulage sur un volant, dont la surface est pourvue d'obstacles (barrettes et « polars » qui viennent solliciter les bords de la ceinture de l'enveloppe constituée de deux nappes sommet de travail NST1 et NST2), à une température ambiante de 20° C, sous une charge de 490 daN et à une vitesse de 75 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant régulée à 2,5 bars. Ce test est stoppé lorsqu'on détecte une déformation de l'armature de sommet de l'enveloppe.

Chaque enveloppe a été préalablement « étuvée » (non montée) durant 4 semaines à 65° C.

20 Les résultats obtenus sont exprimés sous la forme d'une performance kilométrique (base 100 pour l'enveloppe « témoin »).

EXEMPLE 1**1) Première résine R1 selon l'invention (comprenant près de 100 % d'unités issues de la polymérisation d' α -pinène) :**

La résine R1, commercialisée par la société HERCULES sous le nom « R2495 », présente :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 97 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- des masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w respectivement égales à 820 g/mol et 1060 g/mol, et
- une température de transition vitreuse T_g de 88° C.

2) Synthèse d'une seconde résine R1' selon l'invention (homopolymère du limonène) :

On a pesé dans une boîte à gants (sous atmosphère inerte) 0,42g d' $AlCl_3$, que l'on place dans une bouteille « Steinie » sous azote. On introduit ensuite dans cette bouteille 50 ml de toluène anhydre, puis 50 ml de d-limonène pur (énantiomère dextrogyre) puis la bouteille est placée sous agitation dans un bain thermostaté à 25° C pendant 4 heures. On stoppe la réaction avec 3 ml d'acétylacétone, et on récupère la résine par coagulation dans le méthanol après rajout de 0,4 pce d'antioxydant phénolique « Etyl702 ».

Après séchage en étuve, on obtient une résine R1' jaune, pâle et translucide avec un rendement moyen de 67 %, des masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w respectivement de 585 g/mol et 866 g/mol et une température de transition vitreuse T_g de 68° C.

Cette résine R1' présente un taux d'enchaînements aliphatiques de 100 % et un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %, et elle est exclusivement constituée d'unités limonène.

3) Compositions de bande de roulement selon l'invention I1, I1' comprenant respectivement ces résines R1, R1' en comparaison d'une composition «témoin» T1 sans résine :

Chacune de ces compositions T1, I1, I1' est destinée à constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique de type « tourisme ». Le tableau 1 suivant contient :

- la formulation de chacune de ces compositions T1, I1, I1' ;
- les propriétés de chaque composition T1, I1 et I1' à l'état non réticulé et réticulé et les performances des enveloppes de pneumatique correspondantes de dimensions 175/70 R14 « MXT ».

Tableau 1 :

	Composition T1	Composition I1	Composition I1'
FORMULATION			
Matrice élastomère	S-SBR A (57,5 pce) BR A (42,5 pce)	S-SBR A (45 pce) BR A (55 pce)	S-SBR A (45 pce) BR A (55 pce)
Charge renforçante 1	Silice Zeosil 1165MP 80 pce	Silice Zeosil 1165MP 80 pce	Silice Zeosil 1165MP 80 pce
Charge renforçante 2	Noir N234 10 pce	Noir N234 10 pce	Noir N234 10 pce
Agent de liaison (« Si69 »)	6,4 pce	6,4 pce	6,4 pce
Huile aromatique totale	39,5 pce	22,5 pce	21 pce
Résine plastifiante R1 (α -pinène)		17 pce	
Résine plastifiante R1' (poly-limonène)			18,5 pce
Acide stéarique / ZnO	2 / 2,5 pce	2 / 2,5 pce	2 / 2,5 pce
Anti-oxydant (« 6PPD »)	2 pce	2 pce	2 pce
DPG/soufre / accélérateur (« CBS »)	1,5/1,0/2,0 pce	1,5/1,0/2,0 pce	1,5/1,0/2,0 pce
PROPRIETES			
ML(1+4) à 100° C	102	97	103
Shore A	63	62	62
MA100 à 23° C	1,55	1,45	1,50
Cassage Scott 23° C	640	700	690
(Déformation en % / Contrainte en MPa)	22,3	22,1	22,1
PH à 60° C	29,0	31,0	31,0
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,7MPa et 0.2MPa de contrainte			
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-31,5	-32,0	-30,8
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-20,8	-21,1	-21,1
Max Tan delta (0,7 MPa)	0,77	0,75	0,75
Propriétés dynamiques à 10 Hz, en déformation à 23° C			
DELTA G*(G*-G*50 %)	5,2	4,8	4,6
Tan delta max (à environ 7 % de déformation)	0,34	0,35	0,35
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)			
Résistance à l'usure (à 8° C sur un sol mouillé à 37 %, pour une « Citroën XSARA 1,8i l »)	100	111	112
Adhérence (à 15° C pour une « Renault Laguna 2 l »)			
- freinage sol sec ABS	100	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	100	100
Comportement sol mouillé (à 15° C, pour une « Golf 75 »)	100	100	100
Résistance au roulement (9,23 kg/ tonne)	100	99	99
RESISTANCE D'ENVELOPPES 195/65 R14 «MXT» / SEPARATION NAPPES SOMMET			
Performance kilométrique	100	129	129

- Avec S-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant un taux d'enchaînements 1,2 de 58 %, un taux d'enchaînements styréniques de 25 %, une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale à 54, une quantité d'huile égale à 37,5 pce et une température de transition vitreuse Tg de -29° C.

5 - Avec BR A : polybutadiène présentant un taux très élevé d'enchaînements cis-1,4 d'environ 93 %, une température de transition vitreuse Tg de -103° C et une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale à 54.

- Avec 6PPD : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, et
CBS : N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide.

10

On notera que les Tg respectives des compositions I1 et I1' selon l'invention, sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa), sont prévues sensiblement égales à la Tg correspondante de la composition « témoin » T1.

15 Comme on peut le voir au tableau 1, l'écart entre les Tg des compositions T1, I1 et I1' qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est très proche de l'écart entre les Tg desdites compositions T1, I1 et I1' qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

20 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R1 et la résine R1' sont chacune bien miscibles dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR A et le BR A.

25 Ce tableau 1 montre aussi que l'incorporation de ces résines R1 ou R1' selon l'invention (de Mn comprise entre 500 et 1000 g/mol et de Tg comprise entre 60° C et 100° C) aux compositions respectives I1 et I1' confère aux enveloppes dont les bandes de roulement sont constituées de ces compositions une résistance à l'usure très améliorée par rapport à celle de la composition « témoin » T1 dépourvue de résine, tout en conservant pratiquement les performances d'adhérence et de résistance au roulement des enveloppes incorporant ladite composition T1 et en maintenant ou en améliorant les propriétés mécaniques (MA100 et cassage Scott) de ladite composition T1.

30 Ces résines R1 ou R1' selon l'invention confèrent également aux enveloppes correspondantes une endurance améliorée, dans la mesure où elles améliorent leur résistance à la séparation des nappes sommet de triangulation que chacune de ces enveloppes comporte dans son armature de sommet.

On notera également que les compositions I1 et I1' comprennent beaucoup moins d'huile aromatique que la composition T1, ce qui contribue à la protection de l'environnement en réduisant notablement la pollution résultant de l'exsudation de cette huile par les pneumatiques, cette exsudation étant en outre minimisée du fait de la résistance à l'usure accrue des pneumatiques de l'invention.

EXEMPLE 2**1) Troisième résine R2 selon l'invention (comprenant près de 100 % d'unités issues de la polymérisation du limonène) :**

5

La résine R2, commercialisée par la société DRT sous le nom « Dercolyte L120 », présente :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 100 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 625 g/mol et 1010 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 72° C.

10

2) Quatrième résine R2' selon l'invention (comprenant près de 100 % d'unités issues de la polymérisation du dipentène) :

15

La résine R3, résine commercialisée par la société ARIZONA sous le nom « Sylvagum TR7125C », présente :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 100 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 630 g/mol et 950 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 70° C.

20

3) Compositions de bande de roulement selon l'invention I2, I2' comprenant respectivement ces résines R2, R2' en comparaison d'une composition «témoin» T2 sans résine :

25

Chacune de ces compositions T2, I2, I2' est destinée à constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique de type « tourisme ». Le tableau 2 suivant contient :

- la formulation de chacune de ces compositions T2, I2, I2' ;
- les propriétés de chaque composition T2, I2, I2' à l'état non réticulé et réticulé et les performances des enveloppes de pneumatique correspondantes de dimensions 175/70 R14 « MXT ».

30

Tableau 2 :

	Composition T2	Composition I2	Composition I'2
FORMULATION			
Matrice élastomère	S-SBR A (85pce) BR A (15pce)	S-SBR A (70pce) BR A (30pce)	S-SBR A (70pce) BR A (30pce)
Charge renforçante 1	Silice Zeosil 1165MP 85pce	Silice Zeosil 1165MP 85pce	Silice Zeosil 1165MP 85pce
Charge renforçante 2	Noir N234 5 pce	Noir N234 5 pce	Noir N234 5 pce
Agent de liaison (SI69)	6,8 pce	6,8 pce	6,8 pce
Huile aromatique totale	32,5pce	12,5pce	1,25pce
Résine plastifiante R2		20pce	
Résine plastifiante R3			20pce
Acide stéarique / ZnO	2/2,5 pce	2/2,5 pce	2/2,5 pce
Anti-oxydant (« 6PPD »)	2 pce	2 pce	2 pce
DPG/soufre / accélérateur (« CBS »)°	1,5/1,0/2,0 pce	1,5/1,0/2,0 pce	1,5/1,0/2,0 pce
PROPRIETES			
ML(1+4) à 100° C	97	110	113
Shore A	69	68	69
MA100 à 23° C	1,95	1,90	2,0
Cassage Scott 23° C	530	540	570
(Déformation en % / Contrainte en MPa)	21,1	22,7	23,9
PH à 60° C	29,5	31,0	32,0
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,7MPa et 0,2MPa de contrainte			
Tg (MDC sous 0,2MPa) en ° C	-17,9	-18,3	-17,8
Tg (MDC sous 0,7MPa) en ° C	-9,1	-8,7	-9,1
Max Tan delta (0,7Mpa)	0,90	0,88	0,85
Propriétés dynamiques à 10 Hz, en déformation à 23°C			
DELTA G*(G*-G*50 %)	5,6	5,4	6,0
Tan delta max (à environ 7 % de déformation)	0,38	0,39	0,40
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)			
Résistance à l'usure (à 10° C sur un sol mouillé à 24 %, pour une « Citroën Xantia 1,8 l »)	100	112	110
Adhérence (à 18° C pour une « Renault Laguna 2 l »)			
- freinage sol sec ABS	100	102	102
- freinage sol mouillé ABS	100	99	99
Comportement sol mouillé (à 15° C, pour une « CLIO 1,6 l »)	100	100	100
Résistance au roulement (10,2 kg / tonne)	100	99	98

On notera que les Tg respectives des compositions I2 et I2' selon l'invention, sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa), sont prévues sensiblement égales à la Tg correspondante de la composition « témoin » T2.

5 Comme on peut le voir au tableau 2, l'écart entre les Tg des compositions T2, I2 et I2' qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est très proche de l'écart entre les Tg desdites compositions T2, I2 et I2' qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

10 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R2 et la résine R2' sont chacune bien miscibles dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR A et le BR A.

15 Ce tableau 2 montre aussi que l'incorporation des résines R2 ou R2' selon l'invention (de Mn comprise entre 500 et 1000 g/mol et de Tg comprise entre 60° C et 100° C) aux compositions respectives I2 et I2' confère aux enveloppes dont les bandes de roulement sont constituées de ces compositions une résistance à l'usure très améliorée par rapport à celle de la composition « témoin » T2 dépourvue de résine, pratiquement sans pénaliser les performances d'adhérence sur sol sec et sur sol mouillé, de comportement sur sol mouillé et de résistance au roulement des enveloppes incorporant ladite composition T2, et en maintenant ou en améliorant les propriétés mécaniques (MA100 et cassage Scott) de ladite composition T2.

20 On notera également que les compositions I2 et I2' comprennent beaucoup moins d'huile aromatique que la composition T2 (la composition I2' ne comportant que 1,25 pce d'huile aromatique), ce qui contribue à la protection de l'environnement en réduisant notablement la pollution résultant de l'exsudation de cette huile par les pneumatiques, cette exsudation étant en outre minimisée du fait de la résistance à l'usure accrue des pneumatiques de l'invention.

REVENDICATIONS

1) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance à l'usure améliorée, ladite composition comprenant une résine plastifiante de masse moléculaire moyenne en nombre allant de 400 à 2000 g/mol, caractérisée en ce que ladite résine comprend des unités issues de la polymérisation d'un terpène insaturé monocyclique ou bicyclique, selon une fraction massique allant de 70 % à 100 %, et en ce que ladite résine présente une température de transition vitreuse supérieure à 50° C et inférieure à 120° C.

2) Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite résine présente une température de transition vitreuse allant de 60° C à 100° C.

3) Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite résine présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 500 à 1000 g/mol.

4) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine présente un indice de polymolécularité inférieur à 2.

5) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine comprend lesdites unités issues de la polymérisation d'un terpène insaturé monocyclique ou bicyclique selon une fraction massique allant de 90 à 100 %.

6) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit terpène insaturé est un terpène insaturé monocyclique, tel qu'un limonène ou le dipentène.

7) Composition de caoutchouc selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite résine présente une température de transition vitreuse allant de 60° C à 80° C.

8) Composition de caoutchouc selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que ladite résine comprend en outre une ou plusieurs unités issues d'au moins un monomère hydrocarboné ou non qui n'est pas un terpène insaturé monocyclique.

9) Composition de caoutchouc selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit ou l'un desdits monomère(s) est un terpène insaturé bicyclique, tel qu'un α -pinène.

10) Composition de caoutchouc selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit ou l'un desdits monomère(s) est un hydrocarbure aromatique monocyclique ou polycyclique, tel que le styrène ou un alkyl styrène.

11) Composition de caoutchouc selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit monomère est un diène cyclique, tel que le dicyclopentadiène.

12) Composition de caoutchouc selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que ladite résine est constituée desdites unités issues de la polymérisation dudit terpène insaturé monocyclique.

13) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit terpène insaturé est un terpène insaturé bicyclique, tel qu'un α -pinène.

14) Composition de caoutchouc selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite résine présente une température de transition vitreuse allant de 80° C à 100° C.

15) Composition de caoutchouc selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite résine comprend en outre une ou plusieurs unités issues d'au moins un monomère hydrocarboné ou non qui n'est pas un terpène insaturé bicyclique.

16) Composition de caoutchouc selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit ou l'un desdits monomère(s) est un terpène insaturé monocyclique, tel qu'un limonène ou le dipentène.

17) Composition de caoutchouc selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit ou l'un desdits monomère(s) est un hydrocarbure aromatique monocyclique ou polycyclique, tel que le styrène ou un alkyl styrène.

18) Composition de caoutchouc selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite résine est constituée desdites unités issues de la polymérisation dudit terpène insaturé bicyclique.

19) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, ladite composition étant à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques issus chacun d'au moins un monomère diène conjugué ayant un taux molaire de motifs issus de diènes conjugués qui est supérieur à 50 %, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite résine selon une fraction massique allant de 5 à 45 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)).

20) Composition de caoutchouc selon la revendication 19, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite résine selon une quantité allant de 15 à 30 pce.

21) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, selon une quantité allant de 0 pce à 30 pce, au moins une huile plastifiante extraite du pétrole de type paraffinique, aromatique ou naphénique.

22) Composition de caoutchouc selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'elle comprend la ou les huile(s) plastifiante(s) extraite(s) du pétrole selon une quantité allant de 0 pce à 15 pce.

23) Composition de caoutchouc selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle est totalement dépourvue de ladite huile plastifiante extraite du pétrole.

24) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, ladite composition comprenant une charge renforçante, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend une charge inorganique renforçante selon une fraction massique supérieure à 50 %.

25) Composition de caoutchouc selon la revendication 24, caractérisée en ce que ladite charge renforçante comprend un coupage de ladite charge inorganique renforçante avec du noir de carbone.

26) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, selon une quantité allant de 10 pce à 40 pce, au moins un composé plastifiant non extrait du pétrole de type synthétique ou naturel, qui comprend au moins un triester d'acide gras de glycérol, de manière que l'ensemble constitué par ledit ou lesdits acides gras comprenne de l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60 %.

27) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend :

- selon une quantité supérieure à 40 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C , et
- 5 - selon une quantité inférieure à 60 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse comprise entre -110°C et -80°C .

28) Composition de caoutchouc selon la revendication 27, caractérisée en ce que :

- ledit ou lesdits élastomères diéniques de température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 %, des copolymères de butadiène et d'isoprène, des copolymères de styrène et d'isoprène, des terpolymères de styrène, butadiène, isoprène et par un mélange de ces élastomères, et
- 10 - ledit ou lesdits élastomères diéniques de température de transition vitreuse comprise entre -110°C et -80°C comprennent des polybutadiènes à taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

29) Composition de caoutchouc selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage d'un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %, à titre d'élastomère diénique de température de transition vitreuse comprise entre -110°C et -80°C , avec un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution, à titre d'élastomère diénique de température de transition vitreuse comprise entre -65°C et -10°C .

30) Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon une des revendications précédentes.

31) Enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comporte une bande de roulement selon la revendication 30.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L21/00 B60C1/00

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)

IPC 7 C08L B60C C08K C08F

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 050 547 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 8 November 2000 (2000-11-08)	1-8, 11, 12, 19-22, 24, 25, 27, 29-31
Y	column 2, line 19 - line 41 column 3, line 38 - column 4, line 22 column 5, line 22 - line 30 column 6, line 1 - line 33 table 1 claims 1-4	1-31
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 204216 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 4 August 1998 (1998-08-04) abstract	1-5, 13, 14, 18-20, 23-25, 27, 30, 31
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

22 September 2003

Date of mailing of the international search report

01/10/2003

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, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07971

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 899 297 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 March 1999 (1999-03-03) page 2, line 17 -page 3, line 26 page 4, line 2 - line 5 page 4, line 21 -page 5, line 4 tables 1,2 claims 1-10 -----	1-31
Y	US 6 121 392 A (THOMPSON KERRY L) 19 September 2000 (2000-09-19) column 1, line 21 - line 34 column 2, line 3 - line 8 examples 2-8 claims 1,2,5,11 -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07971

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1050547	A	08-11-2000	US 6242550 B1	05-06-2001
			BR 0002143 A	02-01-2001
			CA 2304902 A1	07-11-2000
			EP 1050547 A1	08-11-2000
			JP 2000344839 A	12-12-2000
			US 6281317 B1	28-08-2001
<hr/>				
JP 10204216	A	04-08-1998	NONE	
<hr/>				
EP 0899297	A	03-03-1999	US 5901766 A	11-05-1999
			BR 9803189 A	21-12-1999
			CA 2244399 A1	26-02-1999
			DE 69802245 D1	06-12-2001
			DE 69802245 T2	04-07-2002
			EP 0899297 A2	03-03-1999
<hr/>				
US 6121392	A	19-09-2000	NONE	
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP 03/07971

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L21/00 B60C1/00

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)
CIB 7 C08L B60C C08K C08F

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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 050 547 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 8 novembre 2000 (2000-11-08)	1-8, 11, 12, 19-22, 24, 25, 27, 29-31 1-31
Y	colonne 2, ligne 19 - ligne 41 colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 22 colonne 5, ligne 22 - ligne 30 colonne 6, ligne 1 - ligne 33 tableau 1 revendications 1-4 ---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 novembre 1998 (1998-11-30) & JP 10 204216 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 4 août 1998 (1998-08-04) abrégé ---	1-5, 13, 14, 18-20, 23-25, 27, 30, 31
	-/--	

☒ 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/10/2003

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, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 03/07971

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 899 297 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 3 mars 1999 (1999-03-03) page 2, ligne 17 - page 3, ligne 26 page 4, ligne 2 - ligne 5 page 4, ligne 21 - page 5, ligne 4 tableaux 1,2 revendications 1-10 ----	1-31
Y	US 6 121 392 A (THOMPSON KERRY L) 19 septembre 2000 (2000-09-19) colonne 1, ligne 21 - ligne 34 colonne 2, ligne 3 - ligne 8 exemples 2-8 revendications 1,2,5,11 -----	1-31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 03/07971

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1050547	A	08-11-2000	US 6242550 B1	05-06-2001
			BR 0002143 A	02-01-2001
			CA 2304902 A1	07-11-2000
			EP 1050547 A1	08-11-2000
			JP 2000344839 A	12-12-2000
			US 6281317 B1	28-08-2001
<hr/>				
JP 10204216	A	04-08-1998	AUCUN	
<hr/>				
EP 0899297	A	03-03-1999	US 5901766 A	11-05-1999
			BR 9803189 A	21-12-1999
			CA 2244399 A1	26-02-1999
			DE 69802245 D1	06-12-2001
			DE 69802245 T2	04-07-2002
			EP 0899297 A2	03-03-1999
<hr/>				
US 6121392	A	19-09-2000	AUCUN	
<hr/>				