(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
10 décembre 2015 (10.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/185394 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08C 19/25* (2006.01)
C08C 19/12 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/061625

(22) Date de dépôt international :
27 mai 2015 (27.05.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1455096 5 juin 2014 (05.06.2014) 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).

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

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes-Dechaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

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

Publiée :

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

WO 2015/185394 A1

(54) **Title** : TYRE WITH LOW ROLLING RESISTANCE

(54) **Titre** : PNEUMATIQUE À FAIBLE RÉSISTANCE AU ROULEMENT

(57) **Abstract** : The present invention relates to a tyre, the tread of which comprises a rubber composition with a base of at least one elastomer matrix comprising more than 50% by mass of an SBR solution which bears a silanol group and an amine group, a reinforcing filler having a content of between 40 and 80 phr, which reinforcing filler comprises between 40 and 80 parts phr of a silica, a coupling agent for coupling the silica with the SBR solution, 10 to 50 phr of a hydrocarbon resin having a Tg greater than 20°C, and 0 to less than 5 phr of a liquid plasticizer. Such a tyre exhibits a good performance compromise between rolling resistance and grip on wet ground.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant plus de 50% en masse d'un SBR solution qui porte une fonction silanol et une fonction amine, une charge renforçante présente à un taux compris entre 40 et 80 pce, laquelle charge renforçante comprend entre 40 et 80 pce d'une silice, un agent de couplage pour coupler la silice au SBR solution,10 à 50 pce d'une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C, 0 à moins de 5 pce d'un plastifiant liquide. Un tel pneumatique présente un bon compromis de performance entre la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé.

Pneumatique à faible résistance au roulement

Le domaine de l'invention est celui des pneumatiques à faible résistance au roulement.

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

Ce compromis de propriétés, en particulier du point de vue de la résistance au roulement et de la résistance à l'usure, a pu être amélioré ces dernières années sur les « Pneus Verts » à faible consommation d'énergie, destinés notamment aux véhicules tourisme, grâce notamment à l'emploi comme bande de roulement de nouvelles compositions de caoutchouc faiblement hystérétiques ayant pour caractéristique d'être renforcées majoritairement de charges inorganiques spécifiques qualifiées de renforçantes, notamment de silices hautement dispersibles dites "HDS" (*Highly Dispersible Silica*), capables de rivaliser, du point de vue du pouvoir renforçant, avec les noirs de carbone conventionnels de grade pneumatique.

Des bandes de roulement pour pneumatique à faible résistance au roulement peuvent être obtenues par l'utilisation conjointe de silice et d'élastomères fonctionnels dont la fonction est interactive avec la silice. A titre d'exemple, on peut citer les brevets ou demandes de brevet EP 0 778 311 B1, EP 0877 047 B1, WO 2008/141702, WO 2006/050486. Une préoccupation constante des manufacturiers de pneumatiques est de réduire encore davantage la résistance au roulement des pneumatiques de faible résistance au roulement. Il est possible de diminuer le taux de charge renforçante, notamment de silice, dans la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique pour améliorer davantage la performance de résistance au roulement du pneumatique. Mais cette solution a généralement pour inconvénient de diminuer l'adhérence sur sol mouillé du pneumatique.

Les Demanderesses ont trouvé une solution à ce problème en associant de façon spécifique dans une composition de caoutchouc renforcée par une silice pour bande de roulement une certaine matrice élastomère, un taux de charge renforçante déterminé et un système plastifiant particulier.

Ainsi l'invention a pour objet une bande de roulement de pneumatique qui comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomère comprenant plus de 50% en masse d'un SBR solution qui porte une fonction silanol et une fonction amine,

- une charge renforçante présente à un taux supérieur à 40 pce et inférieur ou égal à 80 pce, laquelle charge renforçante comprend entre 40 et 80 pce d'une silice,
- un agent de couplage,
- 10 à 50 pce d'une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C,
- 0 à moins de 5 pce d'un plastifiant liquide.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour le pneumatique conforme à l'invention.

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, ainsi que des véhicules deux roues.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties de la matrice élastomère qui consiste en la totalité des élastomères présents dans la composition de caoutchouc. Toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg » sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

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).

I-1. Matrice élastomère :

Le SBR solution est un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution. Il a pour caractéristique essentielle de porter une fonction silanol et une fonction amine. A titre de SBR solution commercial portant une fonction silanol et une fonction amine, on peut citer l'élastomère HPR340 de la société JSR.

De façon générale, une fonction portée par un SBR solution peut être située sur la chaîne élastomère soit en extrémité de chaîne soit à l'intérieur de la chaine (c'est-à-dire en dehors des extrémités de chaîne). Le premier cas se présente par exemple lorsque le SBR est préparé en utilisant un amorceur de polymérisation portant la fonction ou en utilisant un agent de fonctionnalisation. Le deuxième cas se présente par exemple lorsque le SBR est modifié par l'utilisation d'un agent de couplage ou d'étoilage portant la fonction.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la fonction silanol et la fonction amine sont situées en dehors des extrémités de chaîne du SBR solution.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la fonction amine portée par le SBR solution est de préférence un groupe pendant. La position pendante de la fonction amine signifie de manière connue que l'atome d'azote de la fonction amine ne s'intercale pas entre les liaisons carbone-carbone de la chaîne élastomère du SBR solution.

Selon une première variante de l'invention, la fonction silanol portée par le SBR solution est un groupe pendant, ce qui revient à dire que l'atome de silicium de la fonction silanol ne s'intercale pas entre les liaisons carbone-carbone de la chaîne élastomère du SBR solution. Un SBR solution portant une fonction pendante silanol peut par exemple être préparé par hydrosilylation de la chaîne élastomère par un silane portant un groupement alcoxysilane, suivie d'une hydrolyse de la fonction alcoxysilane en fonction silanol.

Selon une deuxième variante de l'invention, la fonction silanol portée par le SBR solution n'est pas un groupe pendant, mais est située dans la chaîne élastomère, ce qui revient à dire que l'atome de silicium de la fonction silanol s'intercale entre les liaisons carbone-carbone de la chaîne élastomère du SBR solution. Un tel SBR solution peut être préparé par réaction de couplage des chaînes élastomères avec un agent de couplage portant une fonction alcoxysilane et une fonction amine selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet EP 2 285 852, suivie d'une hydrolyse de la fonction alcoxysilane en fonction silanol. Comme agent de couplage conviennent par exemple les N,N-dialkylaminopropyltrialcoxysilanes, les groupements dialkyles étant en C1-C10, de préférence en C1-C4, les composés 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triméthoxysilane, le 3-(N,N-diéthylaminopropyl)triéthoxysilane étant plus particulièrement préférés quel que soit le mode de réalisation de l'invention. Cette deuxième variante est préférentielle et s'applique à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Selon la première ou la seconde variante, l'hydrolyse de la fonction alcoxysilane portée par le SBR solution en fonction silanol peut être conduite selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet EP 2 266 819 A1 ou bien par une étape de stripping de la solution contenant le SBR solution.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la fonction amine est une amine tertiaire. A titre de fonction amine tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C1-C10, de préférence alkyle en C1-C4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle quel que soit le mode de réalisation de l'invention.

Il est entendu que le SBR solution peut être constitué par un mélange de SBR solution, les SBR solution se différenciant des uns des autres par la nature chimique de la fonction amine, par leur microstructure ou encore par leur macrostructure.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le SBR solution présente de préférence une température de transition vitreuse inférieure à -40°C, de manière plus préférentielle entre -70°C et -40°C.

Lorsque la matrice élastomère de la composition de la bande de roulement conforme à l'invention comporte un deuxième élastomère, ce deuxième élastomère est de préférence un élastomère diénique.

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

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

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que l'invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés.

Ces définitions étant données, on entend notamment par élastomère diénique susceptible d'être mis en œuvre dans les compositions conformes à l'invention :

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

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

A titre de dienes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un 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.

Le deuxième élastomère, lorsqu'il est diénique, est différent du SBR solution en ce qu'il ne porte pas à la fois de fonction silanol et de fonction amine. Néanmoins il peut avoir une microstructure ou une macrostructure qui peuvent être identiques à ou différentes de celles du SBR solution.

Le deuxième élastomère, qu'il soit diénique ou non, est utilisé dans une proportion comprise entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 25%, plus préférentiellement entre 0 et 10% de la masse de la matrice élastomère. Autrement dit la matrice élastomère comprend plus de 50%, préférentiellement plus de 75% solution, encore plus préférentiellement plus de 90% en masse du SBR solution, le complément à 100% étant constitué par le deuxième élastomère. Ces plages préférentielles s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Le deuxième élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

I-2. Charge renforçante

La composition de caoutchouc comporte tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement pour pneumatiques. Le taux de charge renforçante est supérieur à 40 pce et inférieur ou égal à 80 pce.

Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus

souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

La charge renforçante a pour caractéristique essentielle de comprendre entre 40 et 80 pce d'une silice.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g, de préférence de 30 à 400 m^2/g, notamment entre 60 et 300 m^2/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16387.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de silice décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une silice. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le taux de silice est compris dans un domaine allant de 50 à 70 pce. Selon ce mode de réalisation particulier de l'invention, le taux de charge renforçante varie préférentiellement entre 50 et 75 pce, plus préférentiellement entre 55 et 70 pce.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc, peut comporter du noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 10 pce, de manière plus préférentielle inférieur ou égal à 5 pce. Ces plages préférentielles

s'appliquent à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention. Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

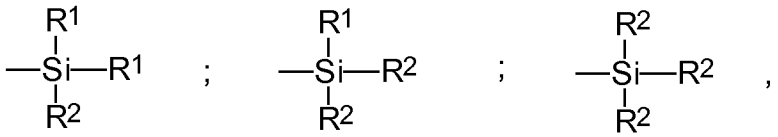
On utilise de manière bien connue un agent de couplage, généralement un silane, (ou agent de liaison) destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice (surface de ses particules) et un des élastomères de la matrice élastomère, notamment le SBR solution. Cet agent de couplage est au moins bifonctionnel. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

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

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

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1-C_{18} ou un groupement arylène en C_6-C_{12}, plus particulièrement un alkylène en C_1-C_{10}, notamment en C_1-C_4, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:
- les radicaux R^1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18}, cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-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 alkoxyle en C_1-C_{18} ou cycloalkoxyle en C_5-C_{18} (de préférence

un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_8 et cycloalkoxyles en C_5-C_8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_4, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

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

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4)silyl-alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C_1-C_4)-dialkyl(C_1-C_4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

A titre d'exemples d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R^2 = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Son taux est préférentiellement

compris entre 0,5 et 8 pce, plus préférentiellement entre 2 et 8 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de silice utilisé dans la composition.

.I-3. Résine hydrocarbonée :

La résine hydrocarbonée, présente dans la composition de caoutchouc selon un taux allant de 10 à 50 pce, présente une température de transition vitreuse, Tg, supérieure à 20°C.

La dénomination "résine" est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un plastifiant liquide tel qu'une huile.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, utilisables en particulier comme plastifiants ou tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé *"Hydrocarbon Resins"* de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. *"Rubber Tires and Mechanical Goods"*). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, 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). Leur Tg est de préférence supérieure à 0°C, notamment supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 95°C).

De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, *"softening point"*). La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg. Le point de ramollissement est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode « Ring and Ball »). La macrostructure (Mw, Mn et Ip) est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) comme indiqué ci-après.

Pour rappel, l'analyse SEC, par exemple, consiste à séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux ; les molécules sont séparées selon leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier. L'échantillon à analyser est simplement préalablement solubilisé dans un solvant approprié,

le tétrahydrofurane à une concentration de 1 g/litre. Puis la solution est filtrée sur un filtre de porosité 0,45 µm, avant injection dans l'appareillage. L'appareillage utilisé est par exemple une chaîne chromatographique "Waters alliance" selon les conditions suivantes :

- solvant d'élution : le tétrahydrofurane,
- température 35°C ;
- concentration 1 g/litre ;
- débit :1 ml/min ;
- volume injecté : 100 µl ;
- étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ;
- jeu de 3 colonnes "Waters" en série ("Styragel HR4E", "Styragel HR1" et "Styragel HR 0.5") ;
- détection par réfractomètre différentiel (par exemple "WATERS 2410") pouvant être équipé d'un logiciel d'exploitation (par exemple "Waters Millenium").

Un étalonnage de Moore est conduit avec une série d'étalons commerciaux de polystyrène à faible Ip (inférieur à 1,2), de masses molaires connues, couvrant le domaine de masses à analyser. On déduit des données enregistrées (courbe de distribution massique des masses molaires) la masse molaire moyenne en masse (Mw), la masse molaire moyenne en nombre (Mn), ainsi que l'indice de polymolécularité (Ip = Mw/Mn).

Toutes les valeurs de masses molaires indiquées dans la présente demande sont donc relatives à des courbes d'étalonnages réalisées avec des étalons de polystyrène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la résine hydrocarbonée présente au moins une quelconque, plus préférentiellement l'ensemble des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 25°C (en particulier compris entre 30°C et 100°C), plus préférentiellement supérieure à 30°C (en particulier entre 30 C et 95°C);
- un point de ramollissement supérieur à 50°C (en particulier compris entre 50°C et 150°C) ;
- une masse molaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol, préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, préférentiellement à 2 (rappel : Ip = Mw/Mn avec Mw masse molaire moyenne en poids).

A titres d'exemples de telles résines hydrocarbonées, on peut citer les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène ou les mélanges de ces résines.

Parmi les résines de copolymères ci-dessus, on peut citer plus particulièrement les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère terpène phénol, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, ou les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-méthylstyrène, le méta-méthylstyrène, le para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C_9 (ou plus généralement d'une coupe C_8 à C_{10}).

Plus particulièrement, on peut citer les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, ou les mélanges de ces résines.

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte" pour ce qui concerne les résines polylimonène, par la société Neville Chemical Company sous dénomination "Super Nevtac", par Kolon sous dénomination "Hikorez" ou par la société Exxon Mobil sous dénomination "Escorez" pour ce qui concerne les résines coupe C_5/ styrène ou résines coupe C_5/ coupe C_9, ou encore par la société Struktol sous dénomination "40 MS" ou "40 NS" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la résine est préférentiellement une résine terpénique telle qu'un homopolymère ou un copolymère de limonène, ou bien un copolymère de coupe C5 et de coupe C9.

La résine est utilisée à un taux allant de 10 à 50 pce dans la composition de caoutchouc. Selon le mode de réalisation particulier où le taux de silice dans la composition de caoutchouc va de 50 à 70 pce, le taux de résine est de préférence compris dans un domaine allant de 20 à 40 pce.

.I-4. Plastifiant liquide :

Le plastifiant liquide présente préférentiellement une température de transition vitreuse inférieure à -20°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C.

A titre de plastifiant liquide, toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, 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 aux résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

Conviennent particulièrement comme plastifiants liquides les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

I-5. Additifs divers :

Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement des pneumatiques conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, notamment pneumatiques, des charges autres que celles précitées, par exemple des charges non renforçantes comme la craie ou bien des charges lamellaires comme le kaolin, le talc, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs de couplage lorsqu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique 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 sont par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

I-6. Préparation des compositions de caoutchouc :

Les compositions utilisées dans les bandes de roulement des pneumatiques de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé pour préparer de telles compositions comporte par exemple les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement (par exemple en une ou plusieurs fois) la matrice élastomère, la charge renforçante, l'agent de couplage, la résine hydrocarbonée, le cas échéant le plastifiant liquide, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C (phase dite « non-productive ») ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite « productive »), un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base (la matrice élastomère, la résine hydrocarbonée, le cas échéant le plastifiant liquide, la charge renforçante et l'agent de couplage), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

Quel que soit le mode de réalisation de l'invention, le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyldithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandrée ou extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, notamment pour véhicule tourisme.

L'invention concerne les pneumatiques précédemment décrits tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

L'invention concerne aussi un procédé pour préparer la bande de roulement conforme à l'invention, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement la matrice élastomère, la charge renforçante, l'agent de couplage, la résine hydrocarbonée, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C ;
- calandrer ou extrudrer la composition ainsi obtenue.

L'invention s'applique également aux cas où les compositions de caoutchouc précédemment décrites forment une partie seulement de bandes de roulement du type composites ou hybrides, notamment celles constituées de deux couches radialement superposées de

formulations différentes (structure dite *"cap-base"*), toutes deux sculptées et destinées à entrer en contact avec la route lors du roulage du pneumatique, au cours de la vie de ce dernier. La partie à base de la formulation précédemment décrite pourra alors constituer la couche radialement externe de la bande de roulement destinée à entrer en contact avec le sol dès le début du roulage du pneumatique neuf, ou au contraire sa couche radialement interne destinée à entrer en contact avec le sol ultérieurement.

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

II- EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1 – Préparation des compositions A, B, C et D :

Les formulations (en pce) des compositions A, B, C et D sont décrites dans le tableau I.
Les matrices élastomères des compositions A et C sont identiques et comprennent plus de 50% en masse d'un SBR solution qui porte une fonction silanol et une fonction amine, notamment tertiaire, lesquelles fonctions sont positionnées en dehors des extrémités de la chaîne élastomère. Les matrices élastomères des compositions B et D sont identiques et comprennent plus de 50% en masse d'un SBR solution portant une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère dépourvue de fonction amine.

Les compositions C et D diffèrent entre elles uniquement par la nature de l'élastomère qui constitue la matrice élastomère. La composition C est conforme à l'invention tandis que la composition D ne l'est pas en raison de la nature de la matrice élastomère.

Les compositions A et B diffèrent entre elles uniquement par la nature de l'élastomère qui constitue la matrice élastomère et sont toutes les deux non conformes à l'invention, en raison du taux de charge renforçante, du taux de silice, du taux de résine et du taux de plastifiant liquide.

On procède pour la fabrication de ces compositions de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la matrice élastomère, la charge renforçante, l'agent de couplage, la résine hydrocarbonée, le cas échéant le plastifiant liquide ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finisseur) à 23°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions A, B, C et D ainsi obtenues sont vulcanisées, et leurs propriétés à l'état cuit sont présentées dans le tableau I.

II.2 – Résultats :

Les propriétés dynamiques tan(δ)max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à 0°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation sous contrainte constante à 0.7MPa. Plus la valeur de tan(δ) à 0°C est élevée, meilleure est l'adhérence du pneumatique sur sol mouillé.

Les valeurs de tan delta à°0°C des compositions C et D sont beaucoup plus faibles que les compositions A et B, et ceci en raison du taux de charge renforçante plus faible. Comme attendu, une diminution du taux de charge renforçante s'accompagne d'une diminution de la performance d'adhérence sur sol mouillé des pneumatiques dont les bandes de roulement sont constituées respectivement de la composition C et de la composition D. Mais de façon inattendue, on observe que cette diminution de la performance d'adhérence sur sol mouillé est moindre pour la composition C que pour la composition D. En effet la valeur de tan delta à 0°C de la composition C est supérieure de 10% à celle de D. Par conséquent, un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de la composition C présente une meilleure performance d'adhérence sur sol mouillé qu'un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de la composition D. Le pneumatique selon l'invention présente un bon compromis de performance entre la résistance au roulement et l'adhérence sur sol mouillé.

Tableau I

Compositions	A	B	C	D
SBR1 (1)	100	-	100	-
SBR2 (2)	-	100	-	100
noir de carbone (3)	3	3	3	3
silice (4)	80	80	60	60
résine (5)	36	36	30	30
plastifiant liquide (6)	7	7	-	-
cire antiozone	1.8	1.8	1.8	1.8
antioxydant (7)	2.7	2.7	2.7	2.7
silane (8)	6.4	6.4	4.8	4.8
Acide stéarique	2	2	2	2
CBS (9)	2.3	2.3	2.3	2.3
DPG (10)	2	2	2	2
soufre	1	1	1	1
ZnO	1	1	1	1
Propriétés à cuit				
Tg delta 0°c	0.61	0.62	0.33	0.30

(1) SBR1 : SBR avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -48°C) porteur d'une fonction silanol et d'une fonction pendante amine tertiaire, lesquelles fonctions sont situées en dehors des extrémités de la chaîne élastomère ;

(2) SBR avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg = -48°C) porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère ;

(3) Grade ASTM N234 (société Cabot) ;

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

(5) Résine coupe C5/coupe C9 ECR-373 de la société Exxon ;

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

(7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, de la société Flexsys

(8) TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;

(9) N-cylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

(10) Diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys).

REVENDICATIONS

1. Pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins :
   - une matrice élastomère comprenant plus de 50% en masse d'un SBR solution qui porte une fonction silanol et une fonction amine,
   - une charge renforçante présente à un taux compris entre 40 et 80 pce, laquelle charge renforçante comprend entre 40 et 80 pce d'une silice,
   - un agent de couplage pour coupler la silice au SBR solution,
   - 10 à 50 pce d'une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C,
   - 0 à moins de 5 pce d'un plastifiant liquide.

2. Pneumatique selon la revendication 1 dans lequel la fonction silanol et la fonction amine sont situées en dehors des extrémités de chaîne du premier élastomère diénique.

3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel la fonction amine est une fonction amine tertiaire.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le SBR solution présente une température de transition vitreuse inférieure à -40°C.

5. Pneumatique selon la revendication 4 dans lequel le SBR solution présente une température de transition vitreuse comprise entre -70°C et -40°C.

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la matrice élastomère comprend plus de 75%, préférentiellement plus de 85% en masse du SBR solution.

7. Pneumatique l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la résine hydrocarbonée est une résine terpénique ou un copolymère de coupe C5/ coupe C9.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le taux de silice va de 50 à 70 pce.

9. Pneumatique selon la revendication 8 dans lequel le taux de résine hydrocarbonée varie de 20 à 40 pce.

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 8 à 9 dans lequel le taux de charge renforçante varie entre 50 pce et 75 pce.

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la charge renforçante comprend un noir de carbone à un taux inférieur à 10 pce, préférentiellement d'au plus 5 pce.

12. Procédé pour préparer un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 qui comprend les étapes suivantes :
    - malaxer thermomécaniquement la matrice élastomère, la charge renforçante, l'agent de couplage, la résine hydrocarbonée, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
    - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
    - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation ;
    - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C ;
    - calandrer ou extrudrer la composition ainsi obtenue.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/061625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08C19/12 C08C19/25 C08K3/36
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)
C08C B60C C08K

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	WO 2012/069567 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; L) 31 May 2012 (2012-05-31) page 10, line 35 - page 12, line 30; claims 1-5; examples C2-1; table II	1-12
A	FR 2 951 178 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 April 2011 (2011-04-15) claim 1; example 1	1-12
A	EP 2 213 688 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 4 August 2010 (2010-08-04) claims 1-2; table 5	1-12
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 June 2009 (2009-06-25) claims 1,25; example C2	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 July 2015	06/08/2015

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/061625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012069567 A1	31-05-2012	CN 103221466 A	24-07-2013
		EA 201390779 A1	30-09-2013
		EP 2643403 A1	02-10-2013
		FR 2968006 A1	01-06-2012
		JP 2014503619 A	13-02-2014
		US 2013296471 A1	07-11-2013
		WO 2012069567 A1	31-05-2012
FR 2951178 A1	15-04-2011	CN 102549019 A	04-07-2012
		EP 2486065 A1	15-08-2012
		FR 2951178 A1	15-04-2011
		JP 2013507468 A	04-03-2013
		KR 20120093269 A	22-08-2012
		RU 2012118621 A	20-11-2013
		US 2012252928 A1	04-10-2012
		WO 2011042507 A1	14-04-2011
EP 2213688 A1	04-08-2010	EP 2213688 A1	04-08-2010
		US 2010186859 A1	29-07-2010
WO 2009077837 A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2	11-08-2009
		WO 2009077837 A1	25-06-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/061625

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08C19/12 C08C19/25 C08K3/36
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)
C08C B60C C08K

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	WO 2012/069567 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LESAGE PIERRE [FR]; L) 31 mai 2012 (2012-05-31) page 10, ligne 35 - page 12, ligne 30; revendications 1-5; exemples C2-1; tableau II	1-12
A	FR 2 951 178 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 15 avril 2011 (2011-04-15) revendication 1; exemple 1	1-12
A	EP 2 213 688 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 4 août 2010 (2010-08-04) revendications 1-2; tableau 5	1-12

-/--

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

[X] 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
27 juillet 2015	06/08/2015

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	Höfler, Thomas

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/061625

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2009/077837 A1 (PETROFLEX IND E COM S A [BR]; NICOLINI LUIZ FERNANDO [BR]; DE LIRA CLO) 25 juin 2009 (2009-06-25) revendications 1,25; exemple C2 -----	1-12

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2015/061625

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012069567 A1	31-05-2012	CN 103221466 A	24-07-2013
		EA 201390779 A1	30-09-2013
		EP 2643403 A1	02-10-2013
		FR 2968006 A1	01-06-2012
		JP 2014503619 A	13-02-2014
		US 2013296471 A1	07-11-2013
		WO 2012069567 A1	31-05-2012
FR 2951178 A1	15-04-2011	CN 102549019 A	04-07-2012
		EP 2486065 A1	15-08-2012
		FR 2951178 A1	15-04-2011
		JP 2013507468 A	04-03-2013
		KR 20120093269 A	22-08-2012
		RU 2012118621 A	20-11-2013
		US 2012252928 A1	04-10-2012
		WO 2011042507 A1	14-04-2011
EP 2213688 A1	04-08-2010	EP 2213688 A1	04-08-2010
		US 2010186859 A1	29-07-2010
WO 2009077837 A1	25-06-2009	BR PI0705025 A2	11-08-2009
		WO 2009077837 A1	25-06-2009