

(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
22 décembre 2016 (22.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/202968 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 57/02 (2006.01) *C08K 3/06* (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2016/063987

(22) Date de dépôt international :

17 juin 2016 (17.06.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1555567 18 juin 2015 (18.06.2015) FR

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

(72) Inventeur : **ABAD, Vincent**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **WROBLEWSKI, Nicolas**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Car-

mes-Déchaux, 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), eurasiatique (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))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER HAVING A LOW GLASS TRANSITION TEMPERATURE, AND A HIGH CONTENT OF FILLER AND OF PLASTICIZER

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN COPOLYMER DE STYRENE ET DE BUTADIENE DE FAIBLE TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE, ET UN FORT TAUX DE CHARGE ET DE PLASTIFIANT

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition based on at least 80 phr (parts by weight per hundred parts by weight of elastomer) of a styrene-butadiene elastomer (SBR) referred to as low-Tg SBR, the glass transition temperature (Tg) of which is below -60°C; at least 130 phr of reinforcing filler; at least 110 phr in total of a plasticizing system comprising a hydrocarbon-based resin having a content within a range extending from 70 to 100 phr and a plasticizing oil, at a content within a range extending from 10 to 40 phr; and a vulcanization system.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins 80 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) d'un élastomère styrène-butadiène (SBR) dit SBR de basse Tg, dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à -60°C; au moins 130 pce de charge renforçante; au moins 110 pce au total d'un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée à un taux compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce et une huile plastifiante, à un taux compris dans un domaine allant de 10 à 40 pce; et un système de vulcanisation.



WO 2016/202968 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN COPOLYMERE DE
STYRENE ET DE BUTADIENE DE FAIBLE TEMPERATURE DE TRANSITION
VITREUSE, ET UN FORT TAUX DE CHARGE ET DE PLASTIFIANT

5 **[001]** L'invention est relative aux compositions, notamment pour pneumatiques et plus particulièrement aux compositions comprenant un élastomère copolymère de styrène et de butadiène de faible température de transition vitreuse (Tg).

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

15 **[003]** Par exemple, les Demanderesses ont déjà décrit l'utilisation de résines de haute Tg, comme décrit dans les documents WO-2005/087859 ou WO-2006/061064.

[004] Par ailleurs, le document WO-2013/039499 décrit des compositions comprenant des taux de charges élevées, et un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée et une huile plastifiante, les taux de plastifiant total étant de
20 l'ordre de 60 à 100 pce, avec environ 20 à 40 pce d'huile et 40 à 60 pce de résine, ces compositions permettant d'obtenir des propriétés variables d'adhérence et d'usure en pneumatique.

[005] Néanmoins, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer les performances des compositions pour pneumatique et notamment la résistance au
25 roulement, l'adhérence, l'usure, la rigidité des compositions cuites, associée au comportement routier et au confort de conduite, en même temps que la viscosité des compositions crues, associée à la facilité de mise en œuvre industrielle des compositions (processabilité).

[006] A présent, les Demanderesses ont montré que des compositions particulières à
30 base d'au moins un élastomère spécifique, un fort taux de charge renforçante et un système plastifiant spécifique comprenant un très fort taux de résine, permettaient d'avoir un compromis amélioré entre de nombreuses performances recherchées pour les compositions de pneumatique, c'est-à-dire la résistance au roulement, l'adhérence, l'usure, la rigidité des compositions cuites, associée au comportement routier et au

confort de conduite, en même temps que la viscosité des compositions crues, associée à la facilité de mise en œuvre industrielle des compositions (processabilité).

[007] L'invention concerne donc une composition de caoutchouc à base d'au moins 80 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) d'un élastomère styrène-butadiène (SBR) dit SBR de basse Tg, dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à -60°C ; au moins 130 pce de charge renforçante ; au moins 110 pce au total d'un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée à un taux compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce et une huile plastifiante, à un taux compris dans un domaine allant de 10 à 40 pce ; et un système de vulcanisation.

[008] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle ledit SBR de basse Tg présente une teneur de styrène comprise dans un domaine allant de 3 à 40 % en masse, préférentiellement de 3 à 30% en masse. Préférentiellement également, ledit SBR de basse Tg présente une fraction butadiénique ayant une teneur en liaisons vinyl -1,2 comprise entre 4% et 30% (% molaire), de préférence entre 4% et 25%. De préférence, ledit SBR de basse Tg a une Tg inférieure à -60°C , de préférence comprise dans un domaine allant de -60°C à -110°C , préférentiellement de -65°C à -95°C . De préférence également, ledit SBR de basse Tg est fonctionnalisé par une fonction choisie dans le groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain, les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les groupes fonctionnels comportant un alkoxy silane, les groupes carboxyliques, les groupes polyéthers, les groupes époxydes et les mélanges de ces derniers ; et plus préférentiellement, ledit SBR de basse Tg est fonctionnalisé par une fonction choisie dans le groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain, les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les groupes fonctionnels comportant un alkoxy silane, et les mélanges de ces derniers.

[009] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, ladite composition ne comprend pas d'autre élastomère diénique, le taux total de SBR de basse Tg étant de 100 pce.

[0010] Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, dans laquelle la composition comprend en outre un autre élastomère diénique, à un taux compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce, de préférence de 5 à 15 pce. De ce cas, ledit autre élastomère diénique est de préférence choisi dans le groupe constitué par les

polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

5 **[0011]** Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante est choisie dans le groupe constitué par les silices, les noirs de carbone et les mélanges de ces derniers.

[0012] Préférentiellement également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 130 à 160 pce, de préférence de 135 à 155 pce.

10 **[0013]** Selon une variante préférée, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone. Préférentiellement, le taux de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce.

15 **[0014]** Selon une autre variante préférée, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice. Préférentiellement, le taux de silice est compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce.

[0015] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le taux total de plastifiants est compris dans un domaine allant de 110 à 160 pce, de préférence de 110 à 150 pce, préférentiellement de 115 à 130 pce.

20 **[0016]** De préférence également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 80 à 95 pce, de préférence de 85 à 90 pce.

25 **[0017]** Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une Tg supérieure à 0°C, de préférence supérieure à 30°C.

[0018] Préférentiellement également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 2000 g/mol, de préférence entre 500 et 1500 g/mol.

30 **[0019]** De manière préférentielle, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle la résine hydrocarbonée présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.

[0020] De manière préférentielle également, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'huile plastifiante est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

[0021] De préférence, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le taux d'huile plastifiante est compris dans un domaine allant de 15 à 35 pce, de préférence de 20 à 30 pce.

[0022] L'invention concerne également un pneumatique comprenant une composition telle que définie ci-dessus, de préférence dans tout ou partie de sa bande de roulement.

[0023] Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agricole, ou de manutention.

I- Constituants de la composition

[0024] Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins 80 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère) d'un élastomère styrène-butadiène (SBR) dit SBR de basse Tg, dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à -60°C ; au moins 130 pce de charge renforçante ; au moins 110 pce au total d'un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée à un taux compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce et une huile plastifiante, à un taux compris dans un domaine allant de 10 à 40 pce ; et un système de vulcanisation.

[0025] Par l'expression « composition à base de » il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est

préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

[0026] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

5 **[0027]** Par ailleurs, le terme « pce » (en anglais « phr ») signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomère, thermoplastiques et non thermoplastiques confondus. Au sens de la présente invention, les élastomères thermoplastiques (TPE) font partie des élastomères.

10 **[0028]** 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).

15 Enfin, lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au
20 contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

I-1 Elastomère diénique

25 **[0029]** Les compositions selon l'invention comprennent à titre d'élastomère, au moins 80 pce d'un élastomère dit SBR de basse Tg, à savoir un copolymère statistique de styrène et de butadiène dont la température de transition vitreuse (Tg) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 est inférieure ou égale à -60°C. La composition peut également comprendre, en complément optionnel du SBR de basse Tg, un autre élastomère diénique, à un taux maximal de 20 pce.

I-1.1 SBR de basse Tg

[0030] Les SBR de basse Tg peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités butadiéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités styréniques. Les SBR de basse Tg peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation
5 utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées, à condition de présenter une Tg inférieure à -60°C. Les SBR de basse Tg peuvent être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir
10 de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que la silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une
15 extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778, US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxy silane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples de SBR de
20 basse Tg fonctionnalisés, on peut citer également des SBR du type époxydés.

[0031] Ainsi, selon un mode préférentiel, le SBR de basse Tg est fonctionnalisé par une fonction choisie dans le groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain, les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les groupes fonctionnels comportant un alkoxy silane, les
25 groupes carboxyliques, les groupes polyéthers, les groupes époxydes et les mélanges de ces derniers. De préférence, la fonction est choisie dans le groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain, les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les groupes fonctionnels comportant un alkoxy silane, et les mélanges de ces derniers.

[0032] Ces SBR de basse Tg fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des SBR de basse Tg non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un SBR de basse Tg fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un SBR de basse Tg couplé et/ou étoilé à l'étain (décrit dans WO 11/042507), ce dernier représentant un taux compris de 5 à 50%, par exemple de 25 à
35 50%.

[0033] Conviennent en particulier les SBR de basse Tg ayant une température de transition vitreuse (Tg) mesurée par DSC selon la norme ASTM D3418 inférieure à -60°C, de préférence comprise dans un domaine allant de -60°C à -110°C, préférentiellement de -65°C à -95°C.

5 **[0034]** Conviennent en particulier les SBR de basse Tg ayant une teneur (% massique) en styrène comprise entre 3% et 40% et plus particulièrement entre 3% et 30%, préférentiellement entre 3% et 25% ou entre 15% et 30%,

[0035] Conviennent en particulier les SBR de basse Tg présentant une fraction butadiénique ayant une teneur (% molaire) en liaisons vinyl -1,2 comprise entre 4% et 10 30%, de préférence entre 4% et 25%, plus préférentiellement entre 4% et 20%.

I-1.2 Elastomère diénique autre

[0036] La composition peut également comprendre, en complément optionnel du SBR de basse Tg, un autre élastomère diénique qui peut être choisi parmi tous les 15 élastomères diéniques connus de l'homme de l'art.

[0037] Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de 20 deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0038] Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique 25 (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles); c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés 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 30 catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0039] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions selon l'invention:

- (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 5 (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à
10 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- (d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

- 15 **[0040]** Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

[0041] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-
20 méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par
25 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 vinylnaphthalène.

[0042] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation
30 utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore

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

[0043] Ces élastomères fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des élastomères non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un élastomère fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un élastomère couplés et/ou étoilés à l'étain (décrit dans WO 11/042507), ce dernier représentant un taux compris de 5 à 50%, par exemple de 25 à 50%.

[0044] Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -60°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -60°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus

particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une
5 teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

[0045] En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés
10 constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les
15 copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

[0046] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition comprend un total de 100 pce de SBR de basse Tg et ne comprend donc pas d'autre
20 élastomère diénique.

[0047] Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple entre 5 et 20 pce, en particulier entre 5 et 15 pce, d'un élastomère diénique autre, tel que décrit ci-dessus.

25 I-2 Charge renforçante

[0048] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante
30 telle que de la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge.

[0049] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme

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

[0050] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

10 **[0051]** La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on
15 citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices
20 "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[0052] La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0053] Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement
25 des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant
30 par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

[0054] 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).

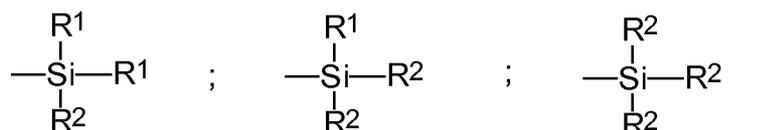
[0055] Convient en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

5 (III) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;

- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C1-C18 ou des groupements arylène en C6-C12, plus particulièrement des alkylènes en C1-C10, notamment en C1-C4, en particulier le propylène) ;

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



dans lesquelles:

- les radicaux R1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C1-C18, cycloalkyle en C5-C18 ou aryle en C6-C18
15 (de préférence des groupes alkyle en C1-C6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C1-C4, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux R2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C1-C18 ou cycloalkoxy en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C8 et cycloalkoxy en C5-C8,
20 plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C1-C4, en particulier méthoxy et éthoxy).

[0056] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (III) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et
25 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés (x = 2).

[0057] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxy(C1-C4)-
30 alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-

triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples
5 préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

[0058] A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera également les POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R_2 = OH$ dans la formule III ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de
10 brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0059] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 7 et 18 pce, plus préférentiellement entre 8 et 17 et encore plus préférentiellement entre 9 et 15 pce.

[0060] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.
20

[0061] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.
25

[0062] Pour les besoins de l'invention, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est supérieur à 130 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 130 à 160 pce, plus préférentiellement de 135 à 155 pce et de manière très préférentielle, de 145 à 155 pce. En dessous de 130 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en adhérence sur sol sec et mouillé tandis qu'au-dessus de 160 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.
30

[0063] Par charge renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend par charge renforçante majoritaire toute charge renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%.

[0064] Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition comprend du noir de carbone comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec de la silice, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de noir est préférentiellement compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce. Le taux de silice est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0 à 60 pce, de préférence de 0 à 35 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de noir est préférentiellement supérieur à 130 pce et le taux de silice est préférentiellement de 0 pce ou inférieur à 10 pce.

[0065] Selon un autre mode de réalisation, plus préférentiel, la composition comprend de la silice comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec du noir de carbone, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de silice est préférentiellement compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce. Le taux de noir de carbone est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0 à 60 pce, de préférence de 0 à 35 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de silice est préférentiellement supérieur à 130 pce et le taux de noir est préférentiellement inférieur ou égal à 5 pce et préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 5 pce.

I-3 Système de vulcanisation

[0066] Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

[0067] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce lorsque la composition de l'invention est destinée, selon un mode préférentiel de l'invention, à constituer une bande de roulement de pneumatique.

[0068] Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé 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-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyl-dithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

15

I-4 Système plastifiant

[0069] La composition selon l'invention comporte un système plastifiant. Ce système plastifiant est composé d'au moins une résine hydrocarbonée et une huile plastifiante.

[0070] Le taux total de plastifiant dans la composition est supérieur ou égal à 110 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 110 à 160 pce, en particulier de 110 à 150 pce, par exemple de 115 à 130 pce. En dessous de 110 pce, la composition pourrait être moins performante quant à la processabilité industrielle.

I-4-1 Résine hydrocarbonée

[0071] Le système plastifiant comprend une résine hydrocarbonée thermoplastique. Cette résine est un solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile.

[0072] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée thermoplastique présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes :

- 30
- une Tg supérieure à 0°C, de préférence supérieure à 30°C ;
 - une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol, plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol ;

- un indice de polymolécularité (I_p) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids).

5 **[0073]** Plus préférentiellement, cette résine plastifiante hydrocarbonée thermoplastique présente l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus.

10 **[0074]** La macrostructure (M_w , M_n et I_p) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 μ m avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

15 **[0075]** Les résines hydrocarbonées thermoplastiques peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

20 **[0076]** A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

25 **[0077]** Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthylstyrène et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un plastifiant liquide, par

exemple une huile MES ou TDAE. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène
5 (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

[0078] Les résines préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier
10 et disponibles commercialement, par exemple vendues en ce qui concerne les :

- résines polylimonène : par la société DRT sous la dénomination "Dercolyte L120" (Mn=625 g/mol ; Mw=1010 g/mol ; Ip=1,6 ; Tg=72°C) ou par la société ARIZONA sous la dénomination "Sylvagum TR7125C" (Mn=630 g/mol ; Mw=950 g/mol ; Ip=1,5 ; Tg=70°C) ;
- 15 - résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, notamment coupe C5/ styrène ou coupe C5/ coupe C9 : par Neville Chemical Company sous les dénominations "Super Nevtac 78", "Super Nevtac 85" ou "Super Nevtac 99", par Goodyear Chemicals sous dénomination "Wingtack Extra", par Kolon sous dénominations "Hikorez T1095" et "Hikorez T1100", par Exxon
20 sous dénominations "Escorez 2101" et "Escorez 1273" ;
- résines de copolymère limonène/ styrène : par DRT sous dénomination "Dercolyte TS 105" de la société DRT, par ARIZONA Chemical Company sous dénominations "ZT115LT" et "ZT5100".

[0079] A titre d'exemples d'autres résines préférentielles, on peut citer également les
25 résines alpha-méthyl-styrène modifiées phénol. Pour caractériser ces résines modifiées phénol, on rappelle qu'il est utilisé de manière connue un indice dit "indice hydroxyle" (mesuré selon norme ISO 4326 et exprimé en mg KOH/g). Les résines alpha-méthyl-styrène, notamment celles modifiées phénol, sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la
30 société Arizona Chemical sous les dénominations "Sylvares SA 100" (Mn = 660 g/mol ; Ip = 1,5 ; Tg = 53°C) ; "Sylvares SA 120" (Mn = 1030 g/mol ; Ip = 1,9 ; Tg = 64°C) ; "Sylvares 540" (Mn = 620 g/mol ; Ip = 1,3 ; Tg = 36°C ; indice d'hydroxyle = 56 mg KOH/g) ; "Silvares 600" (Mn = 850 g/mol ; Ip = 1,4 ; Tg = 50°C ; indice d'hydroxyle = 31 mg KOH/g).

[0080] Dans la composition de l'invention, le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce, préférentiellement allant de 80 à 95 pce, encore plus préférentiellement de 85 à 90 pce.

5 I-4-2 Huile plastifiante

[0081] Le système plastifiant comprend également une huile d'extension liquide à 20 °C, dit à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure 0°C, de préférence inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C.

10 **[0082]** Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique connue pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

15 **[0083]** Conviennent particulièrement les huiles d'extension choisies dans le groupe constitué par les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants
20 phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters non aqueux et non hydrosolubles, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane
25 dicarboxylates, les adipates, les azélaates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C18, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide
30 linoléique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande

WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

[0084] Dans la composition selon l'invention le taux d'huile d'extension est compris entre 10 et 40 pce, plus préférentiellement entre 15 et 35 pce, encore plus
5 préférentiellement entre 20 et 30 pce. En dessous de 10 pce d'huile ou au-dessus de 40 pce d'huile, la composition pourrait être moins performante en adhérence, de par une Tg du mélange trop haute ou trop basse.

I-5 Autres additifs possibles

10 **[0085]** Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que
15 cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants autres que ceux précédemment décrits, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[0086] Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc
20 utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

[0087] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" ou non réticulé (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

25 II- Préparation des compositions de caoutchouc

[0088] Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase
30 "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou

vulcanisation; de telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

[0089] La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les élastomères, les charges renforçantes, la combinaison de plastifiants (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation), à une température comprise entre 20°C et 100°C et, de préférence, entre 25°C et 100°C. Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température à 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de vulcanisation durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

[0090] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

[0091] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis afin d'obtenir des produits tels qu'une bande de roulement. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

[0092] La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique.

[0093] Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

III- Exemples de réalisation de l'invention

5 III-1 Préparation des exemples

[0094] Dans les exemples qui suivent les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit précédemment.

III-2 Caractérisation des exemples

10 **[0095]** Dans les exemples, les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

Tests effectués au laboratoire sur les compositions

- Viscosité Mooney ou Plasticité Mooney (avant cuisson):

15 **[0096]** On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée
20 en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre). Plus la valeur de Mooney est basse, plus la viscosité avant cuisson est faible et meilleure est la processabilité de la composition.

- Essais de traction (après cuisson) :

25 **[0097]** Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont basés sur la norme NF ISO 37 de décembre 2005. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa, rapportées à la déformation, sans unité) à 10% d'allongement ("MA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température
30 (23±2°C) et d'hygrométrie (50±10% d'humidité relative). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %). Pour plus de

lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

5 - Propriétés dynamiques

[0098] La propriété dynamique $\tan(\delta)_{\max}$ est mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C)
10 selon la norme ASTM D 1349 – 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1 % (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte ($\tan \delta$). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan \delta$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$).

15 **[0099]** Pour la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C, plus la valeur est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement faible. Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués, en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C (diminution de la résistance au roulement), et inversement, un résultat
20 supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ à 23°C (augmentation de la résistance au roulement).

[00100] On enregistre également la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné lors d'un balayage en température, soumis à une sollicitation sinusoïdale à contrainte
25 imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz, la température allant de -60°C à 100°C, à raison une vitesse de 1,5°C par minute. La Tg du mélange est indiquée par la température du maximum de $\tan(\delta)$, notée « Tg (°C) $\tan(\delta)_{\max}$ ». Un autre résultat exploité est le module complexe de cisaillement dynamique (G^*), par exemple à 60°C. Pour plus de lisibilité les résultats de G^* seront indiqués en base 100, la valeur 100
30 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

Tests effectués sur pneumatiques

[00101] Des pneumatiques selon l'invention ont ensuite été préparés selon les méthodes habituelles, avec les constituants classiques connus de l'homme du métier : un sommet, deux flancs et deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée aux deux bourrelets, une armature de sommet et une bande de roulement, la bande de roulement étant celle décrite pour les besoins de la présente invention.

[00102] Les propriétés des pneumatiques selon l'invention peuvent être évaluées par des tests effectués sur des pneumatiques comme indiqué ci-après.

- Test de mesure de résistance à l'usure

[00103] La résistance à l'usure des pneumatiques a été mesurée par un essai dit de roulage sur circuit, avec un véhicule de tourisme « A4 » de la société Audi avec une charge théorique de 380 kg/pneu à l'arrière et 480 kg/pneu à l'avant, le tout avec une pression de 2 bars. Le circuit est parcouru dans des conditions permettant d'user les pneumatiques de manière reproductible entre le témoin et la solution testée : les véhicules évoluent en convoi, ce qui garantit que les pneumatiques sont soumis aux mêmes conditions de vitesse, d'accélération, de température, et de nature des sols. Le circuit de roulage est parcouru jusqu'à atteindre une distance supérieure à 2500 km.

[00104] On considère le pneumatique avant droit du véhicule. Le pneumatique témoin et la solution testée sont pesés avant le roulage et après plus de 2500 km. La masse perdue par le témoin fixe une performance usure à 100 %. Une solution présentant une valeur supérieure à 100 représente un résultat amélioré, c'est-à-dire une masse perdue inférieure.

- Test d'adhérence : Freinage sur sol sec humide, avec un système ABS

[00105] Les pneumatiques sont montés sur un véhicule de tourisme « Golf » de la société Volkswagen, chaque essieu étant lesté à son poids maximal autorisé, et la distance nécessaire pour passer de 80 km/h à 20 km/h est mesurée lors d'un freinage brutal sur sol humide (béton bitumineux). Une solution présentant une valeur supérieure à 100 représente un résultat amélioré, c'est-à-dire une distance de freinage plus courte.

III-3 Exemples

[00106] Les compositions sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants sur un mélangeur interne, à l'exception du système de vulcanisation. Les agents de vulcanisation (soufre et accélérateur) sont introduits sur un mélangeur externe à basse température (les cylindres constitutifs du mélangeur étant à environ 30°C).

[00107] Les exemples présentés dans le tableau 1 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie d'une composition C1 conforme à l'invention à une série de compositions témoins (T1 à T6). Les résultats de mesure des propriétés mesurées avant et après cuisson sont présentés au tableau 2.

Tableau 1

Composition	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
SBR1 (1)	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	5	5	5	5	5	5	5
Silice (3)	110	90	110	90	150	150	150
Agent de couplage (4)	12	12	8,8	7,2	12	12	12
Plastifiant liquide 1 (5)	30	30	30	30	10	20	30
Résine hydrocarbonée (6)	85	85	85	85	90	80	85
Total Plastifiants	115	115	115	115	100	100	115
Oxyde de zinc	3	3	3	3	3	3	3
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Anitoxydant (7)	2	2	2	2	2	2	2
Accélérateur (8)	3	3	3	3	3	3	3
Diphénylguanidine (9)	2	2	2	2	2	2	2
Soufre	1	1	1	1	1	1	1

(1) SBR avec 15% de motif styrène, 24% de motif butadiène -1,2 ; 30% de motif butadiène cis-1,4 ; et 46% de motif trans-1,4. Tg -65°C

15 (2) Grade ASTM N234 (société Cabot)

(3) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay type « HDS »

(4) Agent de couplage : TESPT (« Si69 » de la société Evonik)

(5) Huile TDAE « Vivatec 500 » de la société Klaus Dahleke

20 (6) Résine hydrocarbonée de haute Tg C5/C9 «Escorez 2173» de société EXXON (Mn 810 g/mol)

(7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « Vulkanox 4020 » de la société Lanxess et Cire anti-ozone

(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Vulkacit CZ » de la société Lanxess

(9) Diphénylguanidine « Vulkacit D » de la société Lanxess

5

Tableau 2

Composition	T1	T2	T3	T4	T5	T6	C1
Plasticité ML(1+4)	32	26	34	29	67	65	52
MA10 (base 100)	40	34	37	27	137	127	100
Module G* (base 100)	58	43	53	38	125	124	100
Tanδ max (base 100)	71	52	70	53	114	106	100
Tg (°C) Tanδ max	-6,8	-9,6	-7,0	-9,8	7,3	5,7	-4

[00108] Par rapport aux compositions témoins, on note que la composition conforme à l'invention présente le meilleur équilibre de performances entre le Mooney (viscosité à cru), la rigidité (MA10 et G*), l'hystérèse (Tan(δ)max à 23°C), et la Tg (°C) Tan(δ)max, qui est un bon indicateur de l'adhérence quand elle est élevée. En effet la composition C1 présente une adhérence, une viscosité à cru et une rigidité bien supérieures à celles des compositions T1 à T4. La même composition C1, comparée aux compositions T5 et T6 propose une hystérèse plus basse, signe d'une amélioration de la résistance au roulement des pneumatiques. Ces résultats montrent que les compositions de l'invention permettent de bonnes performances sur les aspects essentiels que sont la processabilité, le comportement routier, l'adhérence et la résistance au roulement. Aucune des compositions témoin ne permet un aussi bon équilibre de toutes ces performances à la fois.

[00109] Le tableau 3 présente une autre série d'exemples, comparant la composition C1 aux témoins T7 à T10, pour lesquels les résultats sont présentés au tableau 4 ci-dessous.

[00110] Les résultats montrent à nouveau que la composition de l'invention présente le meilleur équilibre de performances entre la viscosité à cru (Mooney), la rigidité (MA10 et G*), l'hystérèse (Tan(δ)max à 23°C), et l'adhérence (Tg (°C) Tan(δ)max).

[00111] Les compositions T7, T8 et C1 ont été utilisées en bandes de roulement sur des pneumatiques respectivement P-T7, P-T8 et P-C1 et de dimension 225/45

R17, et ces pneumatiques ont été testés quant à leurs performances en usure et en adhérence. Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous.

[00112] Il apparait clairement que la composition C1 conforme à l'invention permet une amélioration très significative de l'équilibre entre les performances en usure et en adhérence, par rapport aux compositions T7 et T8.

Tableau 3

Composition	T7	T8	T9	T10	C1
SBR1 (1)	0	0	100	0	100
SBR2 (1a)	70	0	0	0	0
SBR3 (1b)	30	0	0	0	0
SBR4 (1c)	0	100	0	100	0
Noir de carbone (2)	5	5	5	5	5
Silice (3)	90	150	150	150	150
Agent de couplage (4)	7	12	12	12	12
Plastifiant liquide 1 (5)	0	85	85	30	30
Plastifiant liquide 2 (5a)	25	25	25	0	0
Résine hydrocarbonée (6)	20	15	15	85	85
Total plastifiants	45	125	125	115	115
Oxyde de zinc	3	3	3	3	3
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Anitoydant (7)	2	2	2	2	2
Accélérateur (8)	2	3	3	3	3
Diphénylguanidine	1,5	2	2	2	2
Soufre	1	1	1	1	1

Références (1) à (9) : cf tableau 1

(1a) SBR avec 27% de motif styrène, 5% de motif butadiène -1,2 ; 15% de motif butadiène cis-1,4 ; et 80% de motif trans-1,4. Tg -48°C

(1b) SBR avec 40% de motif styrène, 24% de motif butadiène -1,2 ; 30% de motif butadiène cis-1,4 ; et 46% de motif trans-1,4. Tg -30°C

(1c) SBR avec 31% de motif styrène, 63% de motif butadiène -1,2 ; 20% de motif butadiène cis-1,4 ; et 17% de motif trans-1,4. Tg -13°C

(5a) Triphenyl phosphate « Disflamoll TP » de la société Lanxess

- 27 -

Tableau 4

Composition	T7	T8	T9	T10	C1
Plasticité ML(1+4)	72	41	30	48	52
MA10 (base 100)	120	115	96	80	100
Module G* (base 100)	155	109	33	203	100
Tanδ max (base 100)	52	125	26	230	100
Tg (°C) Tanδ max	-8	-6	-28	22	-4

Tableau 5

Pneumatique	P-T7	P-T8	P-C1
Adhérence (base 100)	71	100	100
Usure (base 100)	111	44	100
Moyenne usure / adhérence	91	72	100

REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base de :
 - au moins 80 pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère)
5 d'un élastomère styrène-butadiène (SBR) dit SBR de basse Tg, dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à -60°C ,
 - au moins 130 pce de charge renforçante,
 - au moins 110 pce au total d'un système plastifiant comprenant une résine hydrocarbonée à un taux compris dans un domaine allant de 70 à 100 pce
10 et une huile plastifiante, à un taux compris dans un domaine allant de 10 à 40 pce,
 - un système de vulcanisation.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit SBR de basse Tg
15 présente une teneur de styrène comprise dans un domaine allant de 3 à 40 % en masse, préférentiellement de 3 à 30% en masse.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle
20 ledit SBR de basse Tg présente une fraction butadiénique ayant une teneur en liaisons vinyl -1,2 comprise entre 4% et 30% (% molaire), de préférence entre 4% et 25%.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
laquelle ledit SBR de basse Tg a une Tg inférieure à -60°C , de préférence comprise
dans un domaine allant de -60°C à -110°C , préférentiellement de -65°C à -95°C .
25

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
laquelle ledit SBR de basse Tg est fonctionnalisé par une fonction choisie dans le
groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain,
les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les
30 groupes fonctionnels comportant un alkoxysilane, les groupes carboxyliques, les
groupes polyéthers, les groupes époxydes et les mélanges de ces derniers.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
laquelle ledit SBR de basse Tg est fonctionnalisé par une fonction choisie dans le
35 groupe constitué par les groupes fonctionnels comportant une liaison carbone-étain,
les groupes fonctionnels aminés, les groupes fonctionnels comportant un silanol, les

groupes fonctionnels comportant un alkoxy silane, et les mélanges de ces derniers.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition ne comprenant pas d'autre élastomère diénique, le taux total de SBR de basse Tg étant de 100 pce.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la composition comprend en outre un autre élastomère diénique, à un taux compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce, de préférence de 5 à 15 pce.

10

9. Composition selon la revendication précédente dans laquelle ledit autre élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

15

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

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 130 à 160 pce, de préférence de 135 à 155 pce.

25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante majoritaire est du noir de carbone.

13. Composition selon la revendication précédente dans laquelle le taux de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce.

30

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans laquelle la charge renforçante majoritaire est de la silice.

35 15. Composition selon la revendication 14 dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 70 à 155 pce, de préférence de 95 à 150 pce.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux total de plastifiants est compris dans un domaine allant de 110 à 160

pce, de préférence de 110 à 150 pce, préférentiellement de 115 à 130 pce.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 80 à 5 95 pce, de préférence de 85 à 90 pce.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une Tg supérieure à 0°C, de préférence supérieure à 30°C.

10

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 2000 g/mol, de préférence entre 500 et 1500 g/mol.

15

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la résine hydrocarbonée présente un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.

20

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'huile plastifiante est choisie dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

25

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux d'huile plastifiante est compris dans un domaine allant de 15 à 35 pce, de préférence de 20 à 30 pce.

30

23. Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

35

24. Pneumatique selon la revendication précédente comprenant ladite composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 dans tout ou partie de la bande de roulement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L57/02 C08L91/00 C08K3/36
 C08K3/04 C08K3/06
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B60C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/040425 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; STUBBLEFIELD RAYMOND [US] 21 March 2013 (2013-03-21) examples W2, F2 claim 1 paragraph [0004] - paragraph [0007]	1-24
A	WO 2012/069585 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; VASSEUR DIDIER [FR];) 31 May 2012 (2012-05-31) examples A-2 page 1, lines 8-11	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 July 2016	Date of mailing of the international search report 17/08/2016
-------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/063987

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2013040425	A1	21-03-2013	CN 103857736 A	11-06-2014
			EP 2748248 A1	02-07-2014
			JP 5873559 B2	01-03-2016
			JP 2014531488 A	27-11-2014
			WO 2013040425 A1	21-03-2013

WO 2012069585	A1	31-05-2012	EP 2643401 A1	02-10-2013
			FR 2968307 A1	08-06-2012
			JP 2013544936 A	19-12-2013
			US 2013274404 A1	17-10-2013
			WO 2012069585 A1	31-05-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/063987

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/06 C08L57/02 C08L91/00 C08K3/36 C08K3/04 C08K3/06 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2013/040425 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; STUBBLEFIELD RAYMOND [US] 21 mars 2013 (2013-03-21) exemples W2, F2 revendication 1 alinéa [0004] - alinéa [0007] -----	1-24
A	WO 2012/069585 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; VASSEUR DIDIER [FR];) 31 mai 2012 (2012-05-31) exemples A-2 page 1, lignes 8-11 -----	1-24
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 22 juillet 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/08/2016
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Baekelmans, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/063987

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013040425 A1	21-03-2013	CN 103857736 A	11-06-2014
		EP 2748248 A1	02-07-2014
		JP 5873559 B2	01-03-2016
		JP 2014531488 A	27-11-2014
		WO 2013040425 A1	21-03-2013

WO 2012069585 A1	31-05-2012	EP 2643401 A1	02-10-2013
		FR 2968307 A1	08-06-2012
		JP 2013544936 A	19-12-2013
		US 2013274404 A1	17-10-2013
		WO 2012069585 A1	31-05-2012
