(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
18 avril 2019 (18.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/073145 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08K 3/00* (2018.01)
C08L 15/00 (2006.01) *C08L 91/00* (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01) *C08K 3/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052431

(22) Date de dépôt international :
03 octobre 2018 (03.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17/59436 09 octobre 2017 (09.10.2017) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **NOURRY, Christine** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin -, 23 Place Des Carmes-déchaux - Cbs/corp/j/pi - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **VOISIN, Floriandre** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin -, 23 Place Des Carmes-déchaux - Cbs/corp/j/pi - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **WROBLEWSKI, Nicolas** ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23 Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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))*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

(54) **Title:** TYRE PROVIDED WITH A TREAD INCLUDING AT LEAST ONE BUTYL RUBBER AND A BUTADIENE AND STYRENE COPOLYMER

(54) **Titre :** PNEUMATIQUE POURVU D'UNE BANDE DE ROULEMENT COMPORTANT AU MOINS UN CAOUTCHOUC BUTYL ET UN COPOLYMERE A BASE DE BUTADIENE ET DE STYRENE

(57) **Abstract:** The present invention relates to tyres, in particular suitable for driving over surfaces that are covered with snow and have reduced rolling friction, the tread of which includes a rubber composition made up of at least 40 to 90 phe of a styrene and butadiene copolymer having at least one alkoxysilane group bonded to the copolymer by the silicon atom thereof, 10 to 60 phe of a butyl rubber, 90 to 200 phe of a reinforcing inorganic filler, at least 40 phe of a liquid plasticiser at 23°C, and a cross-linking system.

(57) **Abrégé :** La présente invention est relative à des pneumatiques, notamment aptes à rouler sur des sols recouverts de neigeet présentant une résistance au roulement réduite, et dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins de 40 à 90 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène portant au moins un groupe alkoxysilane lié au copolymère par son atome de silicium,de 10 à 60 pce d'un caoutchouc butyl, de 90 à 200 pce d'une charge inorganique renforçante, au moins 40 pce d'un plastifiant liquide à 23°C, et un système de réticulation.

WO 2019/073145 A1

PNEUMATIQUE POURVU D'UNE BANDE DE ROULEMENT COMPORTANT AU MOINS UN CAOUTCHOUC BUTYL ET UN COPOLYMERE A BASE DE BUTADIENE ET DE STYRENE

La présente invention est relative à des pneumatiques à bande de roulement, en particulier de bande de roulement neige ou hiver, aptes à rouler sur des sols recouverts de neige (en anglais appelés « snow tyres » ou « winter tyres »). De manière connue, ces pneumatiques neige repérés par une inscription M+S ou M.S. ou encore M&S, marquée sur leurs flancs, se caractérisent par un dessin de la bande de roulement et une structure destinés avant tout à assurer dans la boue et la neige fraîche ou fondante un comportement meilleur que celui des pneumatiques du type routier (en anglais appelés « road type tyre ») conçus pour rouler sur des sols non enneigés.

Les sols enneigés, dits sols blancs, ont pour caractéristique de présenter un faible coefficient de frottement, ce qui a conduit au développement de pneumatiques neige comportant des bandes de roulement à base de compositions de caoutchouc diénique présentant une faible température de transition vitreuse, Tg. Toutefois la performance d'adhérence sur sol mouillé de ces pneumatiques comportant de telles bandes de roulement est généralement inférieure à celle des pneumatiques routiers dont les bandes de roulement sont généralement à base de compositions de caoutchouc de formulations différentes, notamment à plus haute Tg. Pour répondre à cette problématique, la demande WO 2012/069565 propose une bande de roulement dont la composition comprend un élastomère diénique portant au moins une fonction SiOR, R étant un hydrogène ou un radical hydrocarboné en association avec un taux élevé de charge inorganique renforçante et d'un système plastifiant spécifique.

Par ailleurs, depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de mettre en œuvre des compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la constitution d'enveloppes de pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite. Toutefois, la diminution de la résistance au roulement est souvent antinomique avec l'amélioration de l'adhérence tant sur sol mouillé, que sur sol enneigé.

Ainsi, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer davantage la résistance au roulement et/ou l'adhérence sur sol enneigé de pneumatiques neige, de préférence sans pénaliser les autres propriétés des pneumatiques, en particulier l'adhérence sur sol mouillé.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue que l'utilisation combinée de certains élastomères diéniques fonctionnels avec un caoutchouc butyle, d'une charge inorganique renforçante et d'un système plastifiant, permettait

d'améliorer davantage la performance de résistance au roulement et d'adhérence sur la neige.

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

- de 40 à 90 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène portant au moins un groupe alkoxysilane lié au copolymère par son atome de silicium,
- de 10 à 60 pce d'un caoutchouc butyl,
- de 90 à 200 pce d'une charge inorganique renforçante,
- au moins 40 pce d'un plastifiant liquide à 23°C,
- un système de réticulation.

La présente invention concerne particulièrement, sans être limitatif, des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques, et autres).

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

I- DÉFINITIONS

Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc.

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

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux,

au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

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, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. 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 contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type, par exemple moins de 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, voire moins.

Dans le cadre de l'invention, les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Sauf indication contraire, lorsque l'on utilise l'expression « la composition » ou « la composition de caoutchouc », on fait référence à la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon la présente invention.

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Matrice élastomérique

Selon l'invention, la composition de la bande de roulement du pneumatique comprend au moins de 40 à 90 pce d'un copolymère à base de styrène et de butadiène portant au moins un groupe alkoxysilane lié au copolymère par son atome de silicium et de 10 à 60 pce d'un caoutchouc butyl.

II-1.1 Copolymère à base de styrène et de butadiène

Dans la présente, sauf indication contraire, lorsque l'on emploie l'expression « copolymère à base de styrène et de butadiène », on fait référence au copolymère à base de styrène et de butadiène utilisé dans le cadre de la présente invention, c'est-à-dire au copolymère à base de styrène et de butadiène portant au moins un groupe alkoxysilane lié au copolymère par son atome de silicium. De tels copolymère et leur procédé d'obtention sont décrits notamment dans les documents brevets US 5,977,238 et WO 2009/133068.

Au sens de la présente invention on appelle copolymère à base de styrène et de butadiène tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs composés styréniques avec un ou plusieurs butadiène(s). A titre de monomères styrènes conviennent notamment le styrène, les méthylstyrènes, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes. A titre de monomères butadiènes 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 et un aryl-1,3-butadiène. Ces élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés.

Selon l'invention, le copolymère à base de styrène et de butadiène est avantageusement un copolymère styrène-butadiène (SBR).

Préférentiellement, le copolymère à base de styrène et de butadiène est constitué de monomères de styrène et de monomères de butadiène, c'est-à-dire que la somme des pourcentages molaires de monomères de styrène et de monomères butadiène est égale à 100%.

On notera que le SBR peut être préparé en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR). Qu'il s'agisse de ESBR ou de SSBR, le SBR peut être de toute microstructure. On peut utiliser notamment un SBR ayant une faible teneur en styrène, par exemple comprise de plus de 0 à 10%, une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 10% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 55%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 70%, et une Tg inférieure à -40°C, de préférence inférieur à -50°C.

La température de transition vitreuse Tg est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), selon la norme ASTM D3418 (1999).

De préférence, le copolymère à base de styrène et de butadiène présente l'une quelconque, la combinaison de deux ou trois, ou bien la totalité des caractéristiques suivantes :

- il est un copolymère styrène-butadiène préparé en solution (SSBR),
- sa teneur en styrène est comprise entre 1 et 15%, de préférence entre 1 et 4 %,
- sa teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 4 et 25%, de préférence entre 10 et 15%,

- sa Tg est inférieure à -70°C, de préférence inférieure à -80°C, de préférence comprise entre -100°C et -80°C.

Selon l'invention, le groupe alkoxysilane du copolymère de de styrène et de butadiène peut se situer en extrémité de la chaîne élastomère.

Alternativement, et de manière avantageuse, le groupe alkoxysilane se situe se situe à l'intérieur (ou « dans ») la chaîne élastomère, on dira alors que le copolymère de de styrène et de butadiène est couplé (ou encore fonctionnalisé) en milieu de chaîne, par opposition à la position "en extrémité de chaîne", et ce, bien que le groupement ne se situe pas précisément au milieu (ou « au centre ») de la chaîne élastomère. L'atome de silicium de cette fonction lie les deux branches principales de la chaîne élastomère du copolymère de de styrène et de butadiène.

Le groupe alkoxysilane peut être porteur d'une autre fonction portée de préférence par le silicium du groupe alkoxysilane, directement (c'est-à-dire par via une liaison covalente) ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur défini comme étant un atome ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, aliphatique en C_1-C_{18}, saturé ou non, cyclique ou non, ou un radical hydrocarboné divalent aromatique en C_6-C_{18}.

L'autre fonction est de préférence une fonction comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P. On peut, à titre d'exemple, citer parmi ces fonctions, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, cycliques ou non, les isocyanates, les imines, les cyano, les thiols, les carboxylates, les époxydes, les phosphines primaires, secondaires ou tertiaires.

Ainsi, à titre de fonction amine secondaire ou tertiaire, on peut citer les amines substituées par des radicaux alkyle en C_1-C_{10}, de préférence alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors les amines cycliques formant un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Par exemple, conviennent les groupements métylamino-, diméthylamino-, éthylamino-, diéthylamino-, propylamino-, dipropylamino-, butylamino-, dibutylamino-, pentylamino-, dipentylamino-, hexylamino-, dihexylamino-, hexaméthylèneamino-, de préférence les groupements diéthylamino- et diméthylamino-.

A titre de fonction imine, on peut citer les cétimines. Par exemple, conviennent les groupements (1,3-diméthylbutylidène)amino-, (éthylidène)amino-, (1-méthylpropylidène)amino-, (4-N,N-diméthylaminobenzylidène)amino-, (cyclohexylidène)amino-, dihydroimidazole et imidazole.

Ainsi, à titre de fonction carboxylate, on peut citer les acrylates ou les méthacrylates. Une telle fonction est de préférence un méthacrylate.

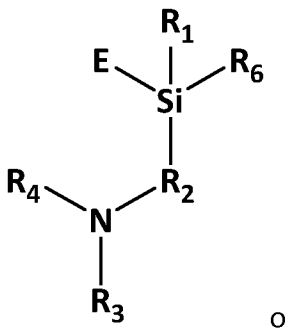
A titre de fonction époxyde, on peut citer les groupements époxy ou glycidyloxy.

A titre de fonction phosphine secondaire ou tertiaire, on peut citer les phosphines substituées par des radicaux alkyle en C_1-C_{10}, de préférence alkyle en C_1-C_4, plus préférentiellement un radical méthyle ou éthyle, ou alors la diphénylphosphine. Par exemple, conviennent les groupements métylphosphino-, diméthylphosphino-, éthylphosphino-, diéthylphosphino, éthylméthylphosphino- et diphénylphosphino-.

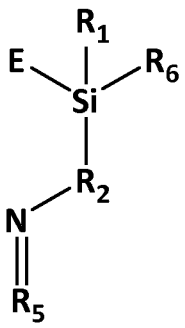
De manière particulièrement avantageuse, le groupe alkoxysilane est porteur d'une fonction amine. Dans ce cas, le groupe alkoxysilane peut également être dénommé « groupe alkoxysilane portant une fonction amine » ou « groupe amino-alkoxysilane », les deux expressions ayant la même signification. La fonction amine peut être une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire. Préférentiellement, la fonction amine est une fonction amine tertiaire, de préférence choisie parmi la diéthylamine et la diméthylamine.

La fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire peut être portée, directement (par une liaison covalente) par l'atome de silicium du groupe alkoxysilane du copolymère à base de styrène et de butadiène, ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur. Le groupe espaceur peut être notamment un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, d'alkyle en $C_{1\text{-}10}$, d'aryle en $C_{6\text{-}18}$ ou d'aralkyle en $C_{7\text{-}18}$. De préférence le groupe espaceur est un radical hydrocarboné linéaire en $C_{2\text{-}3}$.

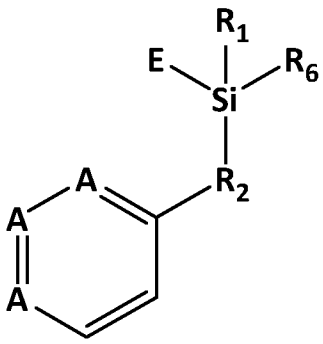
Selon l'invention, le groupe alkoxysilane portant la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire peut répondre à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



ou



ou



Formule (I) Formule (II) Formule (III)

dans lesquelles :

- E désigne le copolymère à base de styrène et de butadiène,
- R_1 et R_6, identiques ou différents, désignent le copolymère à base de styrène et de butadiène ou un atome d'oxygène substitué par un atome d'hydrogène ou un

radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_{1-10}, cycloalkyle en C_{5-18}, aryle en C_{6-18} ou aralkyle en C_{7-18} ;

- R_2 est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, d'alkyle en C_{1-10}, d'aryle en C_{6-18} ou d'aralkyle en C_{7-18} ;
- R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyl en C_{1-10}, sous réserve que lorsque l'un de R_3 et R_4 représente un atome d'hydrogène l'autre soit différent, ou alors R_3 et R_4 forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone ;
- R_5 représente un radical alkylidène, linéaire ou ramifié, en C_{1-10} ;
- les symboles A désignent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou un atome de carbone, sous réserve que l'un au moins des symboles A désigne un atome d'azote.

Avantageusement, le groupe alkoxysilane portant la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire répond à l'une des formules (I) à (III) ci-dessus dans lesquelles :

- R_1 représente atome d'oxygène substitué par un radical méthyl ou éthyle ; et/ou
- R_2 représente le radical éthane-1,2-diyl ou propane-1,3-diyl ; et/ou,
- R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un radical méthyle ou éthyle ; et/ou
- R_5 représente un radical alkylidène, linéaire ou ramifié, en C_{4-6} ; et/ou
- un seul A désigne un atome d'azote et est situé en position méta ou para du cycle par rapport à $-R_2$; et/ou
- R_6 désigne le copolymère à base de styrène et de butadiène

Le copolymère à base de styrène et de butadiène portant un groupe amino-alkoxysilane lié à l'élastomère diénique par l'atome de silicium tel que défini dans la présente, peut être préparé par des techniques connues de l'homme du métier, par exemple selon un procédé approprié décrit dans la demande WO 2009/133068 ou la demande WO 2017/060395.

Le procédé de préparation du copolymère à base de styrène et de butadiène portant un groupe amino-alkoxysilane lié à l'élastomère diénique par l'atome de silicium tel que défini dans la présente, peut notamment comprendre une étape de stripping en vue de récupérer l'élastomère sous forme sèche. Cette étape de stripping peut avoir pour effet d'hydrolyser tout ou partie des fonctions alcoxysilanes hydrolysables dudit copolymère pour les transformer en fonctions silanol. Par exemple, au moins 50% molaire des fonctions peuvent ainsi être hydrolysées.

Ainsi, selon l'invention, le groupe alkoxysilane du copolymère à base de styrène et de butadiène portant un groupe amino-alkoxysilane lié à l'élastomère diénique par l'atome

de silicium tel que défini dans la présente, peut être partiellement ou totalement hydrolysé en silanol.

Le copolymère à base de styrène et de butadiène peut également présenter étoilage supplémentaire par réaction avec un agent d'étoilage connu en soi par exemple à base d'étain ou de silicium. De préférence, le copolymère à base de styrène et de butadiène est fonctionnalisé à l'étain (Sn), c'est-à-dire qu'ils comportent une liaison C-Sn (appelée aussi fonctionnalisation Sn). Ils peuvent être fonctionnalisés simplement (liaison C-Sn en bout de chaine), couplés (atome Sn entre deux chaines) et/ou étoilés (atome Sn entre 3 chaines ou plus) avec un agent de fonctionnalisation, de couplage et/ou d'étoilage. De manière générique on parle pour rassembler tous ces élastomères liés à de l'étain, d'élastomères fonctionnalisés à l'étain. Ces élastomères sont connus de l'homme du métier, par exemple ceux décrits dans la demande WO 2011/042507.

Avantageusement, le taux du copolymère à base de styrène et de butadiène dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est compris dans un domaine allant de 50 à 90 pce, de préférence de 60 à 90 pce.

II-1.2 Caoutchouc butyl

Par caoutchouc butyl, on entend de manière connue un copolymère d'isobutylène et de diène en C_{4-6}, de préférence d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, de préférence chlorées ou bromées, de ce type de copolymère. Généralement, les caoutchoucs butyl contiennent de 1 à 5 % en mole d'unité diénique, notamment isoprénique.

Les caoutchoucs butyl halogénés sont obtenus par halogénation, notamment par chloration ou bromation des copolymères d'isobutylène et de diène en C_{4-6}, notamment d'isoprène. Le taux d'halogène dans le caoutchouc butyl halogéné est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 4% en poids par rapport au poids du caoutchouc butyl.

De préférence, selon l'invention, le caoutchouc butyl est un caoutchouc butyl halogéné de préférence chloré ou bromé, de préférence encore un caoutchouc butyl bromé. De préférence encore, le caoutchouc butyl est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène halogéné (XIIR), de préférence chloré (CIIR) ou bromé (BIIR), de préférence u un copolymère d'isobutylène et d'isoprène bromé.

Par extension de la définition de caoutchouc butyl, le caoutchouc butyl peut être aussi un terpolymère d'isobutylène, de paraméthylstyrène et de paraméthylstyrène halogéné, préférentiellement bromé, commercialisé sous l'appellation Bromobutyl 2222 d'Exxon ou X_BUTYLTM BB 2030 d'Arlanxeo.

De manière avantageuse, le caoutchouc butyl présente une masse molaire comprise entre 60 000 et 500 000 g/mol, de préférence entre 90 000 et 300 000 g/mol.

Avantageusement, le taux du caoutchouc butyl dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est compris dans un domaine allant de 10 à 50 pce, de préférence de 10 à 40 pce.

II-1.3 Autre élastomère ou polymère

Bien que cela ne soit pas nécessaire pour la mise en œuvre de la présente invention, la matrice élastomérique de la composition selon l'invention peut contenir de manière minoritaire un ou plusieurs élastomères diéniques différents (appelé ci-après « autre élastomère diénique » dans un souci de simplification de rédaction) du copolymère à base de styrène et de butadiène et du caoutchouc butyle utilisés dans le cadre de la présente invention. Par exemple, l'autre élastomère diénique peut être choisi, par exemple, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), le caoutchouc naturel (NR), le polyisoprène de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (autre que IIR) et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères peuvent par exemple être choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR) différents du copolymère à base de styrène et de butadiène utilisé dans le cadre de la présente invention, les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés. De préférence, la matrice élastomérique ne contient pas d'autre élastomère diénique ou en contient moins de 20 pce, de préférence moins de 10 pce, de préférence encore moins de 5 pce.

La matrice élastomérique peut également contenir de manière minoritaire tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques. De préférence, matrice élastomérique ne contient pas d'élastomère synthétique autre que diénique ni de polymère autre que des élastomères ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

Ainsi, selon l'invention, le taux total du copolymère à base de styrène et de butadiène et du caoutchouc butyl la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est avantageusement compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce, de préférence 90 à 100 pce, de préférence encore de 95 à 100 pce.

De manière particulièrement avantageuse, le taux total du copolymère à base de styrène et de butadiène et du caoutchouc butyl la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est de 100 pce.

II-2 Charge renforçante

Comme autre caractéristique essentielle, la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend une charge inorganique renforçante, dans une proportion allant de 90 à 200 pce.

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

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 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.

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants.

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

Avantageusement le taux de charge inorganique renforçante est compris dans un domaine allant de 95 à 180 pce, plus avantageusement de de 100 à 150 pce, encore plus avantageusement de 105 à 140 pce.

De manière avantageuse, la charge inorganique renforçante comprend majoritairement de la silice. De préférence encore, la charge inorganique renforçante est (ou consiste en) de la silice.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

La teneur en agent de couplage représente avantageusement de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante, de préférence de 4 à 12%, de préférence encore de 6 à 10% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Typiquement, le taux d'agent de couplage est inférieur à 20 pce, préférentiellement compris dans un domaine allant de 6 17 pce, de préférence de 8 à 15 pce. Ce taux peut aisément être ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc du pneumatique selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω-dihydroxy-polyorganosiloxanes

(notamment des α,ω-dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

Bien que cela ne soit pas nécessaire à la mise en œuvre de la présente invention, la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention, peut comporter du noir de carbone. Selon l'invention, la composition ne comprend pas de noir de carbone, ou en comprend moins de 20 pce, de préférence moins de 10 pce (par exemple entre 0,5 et 20 pce, notamment entre 1 et 10 pce, par exemple entre 2 et 5 pce). 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.

Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé 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. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

II-3 Plastifiant

II-3.1 Plastifiant liquide à 23°C

La composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend en outre au moins 40 pce d'un plastifiant liquide à 23°C.

Tout plastifiant liquide à 23°C (ou huile d'extension), qu'il soit de nature aromatique ou non-aromatique, 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 les plastifiants liquides à 23°C choisis dans le groupe comprenant ou constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques,

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 plastifiants liquide à 23°C.

Par exemple, le plastifiant liquide à 23°C peut être une huile de pétrole, de préférence non aromatique. Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminé avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant.

Le plastifiant liquide à 23°C peut également être un polymère liquide issus de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes (connus également sous l'appellation « LIR ») ou les copolymères de butadiène et d'isoprène, ou encore les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène ou les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est comprise préférentiellement dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, préférentiellement de 1 000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités les produits « RICON » de SARTOMER.

Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, il peut s'agir par exemple d'une huile choisie dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin et les mélanges de ces huiles. L'huile végétale est préférentiellement riche en acide oléique, c'est-à-dire que l'acide gras (ou l'ensemble des acides gras si plusieurs sont présents) dont elle dérive, comporte de l'acide oléique selon une fraction massique au moins égale à 60%, encore plus préférentiellement selon une fraction massique au moins égale à 70%. A titre d'huile végétale, est utilisée avantageusement une huile de tournesol qui est telle que l'ensemble des acides gras dont elle dérive comprend l'acide oléique selon une fraction massique égale ou supérieure à 60%, de préférence à 70% et, selon un mode particulièrement avantageux de réalisation de l'invention, selon une fraction massique égale ou supérieure à 80%.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est un triester choisi dans le groupe constitué par les triesters d'acide carboxylique, d'acide phosphorique, d'acide sulfonique et les mélanges de ces triesters.

A titre d'exemple de plastifiants phosphates, 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 d'acide carboxylique, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébaçates, 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 C_{18}, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Le triester de glycérol est préféré. 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.

Lorsque le plastifiant liquide à 23°C est un plastifiant éther, il peut s'agir par exemple de polyéthylène glycol ou de polypropylène glycol.

De préférence, le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphténiques, les huiles végétales et les mélanges de ces les mélanges de ces plastifiants liquide à 23°C. De préférence encore, le plastifiant liquide à 23°C est une huile végétale, de préférence une huile de tournesol.

Comme indiqué ci-dessus, le taux de plastifiant liquide à 23°C dans la composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention est d'au moins 40 pce. En dessous de telle teneur, les propriétés de résistance au roulement et d'adhérence sur sol enneigé ne sont plus optimales. Ainsi, de préférence, le taux de plastifiant liquide à 23°C dans la composition est préférentiellement compris dans un domaine allant de 40 à 100 pce, de préférence de 50 à 90 pce, de préférence encore de 55 à 80 pce.

Par ailleurs, il est particulièrement avantageux que le ratio du taux de charge inorganique renforçante sur le taux de plastifiant liquide à 23°C, dans la composition de caoutchouc, soit compris dans un domaine allant de 1,5 à 3 ; de préférence de 1,6 à 2,5 ; de préférence encore de 1,8 à 2,2.

II-3.2 Résine hydrocarbonée

Bien que cela ne soit pas nécessaire à la mise en œuvre de la présente invention, la composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention

peut comporter une résine hydrocarbonée présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C (nommé ci-après « résine hydrocarbonée »). Selon l'invention, la composition ne comprend pas de résine hydrocarbonée, ou en comprend au plus 50 pce, de préférence au plus 40 pce. Lorsque la composition comprend une résine hydrocarbonée, elle peut en comprendre de 10 à 50 pce, de préférence de 15 à 40 pce.

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 composé 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 agents plastifiants ou agents 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 agents 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 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 est 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 compris 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).

Selon l'invention la résine hydrocarbonée peut être choisie dans le groupe comprenant ou constitué par 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 et les mélanges de ces résines hydrocarbonées. De préférence, la résine

hydrocarbonée est choisie dans le groupe comprenant ou constitué par 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, et les mélanges de ces résines hydrocarbonées.

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 hydrocarbonées choisies dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère (D)CPD, les résines de copolymère (D)CPD/ styrène, les résines de polylimonène, les résines de copolymère limonène/ styrène, les résines de copolymère limonène/ D(CPD), les résines de copolymère coupe C5/ styrène, les résines de copolymère coupe C5/ coupe C9, et les mélanges de ces résines.

Toutes les résines hydrocarbonées 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).

II-4 Système de réticulation

Le système de réticulation peut être à base de soufre moléculaire et/ou de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, bien connus de l'homme du métier.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre (soufre moléculaire et/ou d'un agent donneur de soufre).

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 1 et 10 pce, de préférence entre 1 et 5 pce, de préférence encore être 1 et 3 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation peut être utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,2 et 5 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 3 pce.

La composition de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement un accélérateur de vulcanisation, qui est de préférence choisi dans le groupe constitué par les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiourées et de leurs mélanges. Avantageusement, l'accélérateur de vulcanisation est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (MBTS), le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI), le disulfure de morpholine, le N-morpholino-2-benzothiazyle sulfénamide (MBS), le dibutylthiourée (DBTU), et de leurs mélanges.

Le taux d'accélérateur de vulcanisation est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 3 pce, de préférence de 0,6 à 2,5 pce, de préférence encore de 0,7 à 2 pce.

II-5 Additifs divers

La composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatiques, comme par exemple des résines renforçantes, des charges autres que celles précitées, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, bien connus de l'homme du métier.

II-6 Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions utilisées dans le cadre de la présente 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 :

a) incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout

(par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;

c) incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;

d) 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 nécessaires (élastomère diénique, charge renforçante), 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.

La première étape de malaxage est généralement réalisée en incorporant la charge renforçante à l'élastomère en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge renforçante, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un masterbatch comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le masterbatch qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges renforçantes présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de masterbatch, ainsi que les additifs autres que le système de réticulation.

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

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique hiver.

Selon un mode de réalisation particulier, la dureté Shore A de la composition de caoutchouc selon l'invention est comprise dans un domaine allant de 45 à 70, notamment de 50 à 65. La dureté Shore A des compositions après cuisson est appréciée conformément à la norme ASTM D 2240-86.

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).

La cuisson peut être conduite, de manière connue de l'homme du métier, 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 réticulation adopté, de la cinétique de réticulation de la composition considérée ou encore de la taille du pneumatique comprenant un profilé précité.

III- EXEMPLES

III-1 Mesures et test utilisés

Propriétés dynamiques :

Les propriétés dynamiques G* et tan(δ)Max sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 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) ou à 0°C selon la norme ASTM D 1349-09 pour les mesures de tan(δ)Max, ou bien à -10°C pour les mesures de G*. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour).

Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G* à -10°C et le facteur de perte tan(δ) à 23°C. Sur le cycle retour, on enregistre la valeur du G* à 50% de déformation ainsi que le facteur de perte, noté tan(δ)Max.

Les résultats de tan(δ)Max à 23°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré est moins hystérétique à 23°C, traduisant une moindre résistance au roulement de la bande de roulement comportant une telle composition.

Les résultats de tan(δ)Max à 0°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit une adhérence améliorée sur un sol mouillé de la bande de roulement comportant une telle composition.

Les résultats de G* à -10°C sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100 indique une performance améliorée, c'est-à-dire que la composition de l'exemple considéré traduit une adhérence améliorée sur un sol enneigé de la bande de roulement comportant une telle composition.

III-2 Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent 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, l'élastomère diénique, la charge renforçante, 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 environ 3 à 4 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 l'accélérateur de vulcanisation, sur un mélangeur (homo-finisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

Les échantillons ainsi produits ont été cuits pendant 25 minutes à 150°C dans une presse à cloche. Les échantillons ont été analysés après avoir été refroidit 24 heures à température ambiante.

III-3 Test de caoutchouterie

III-3.1 Comparaison des compositions conformes à l'invention avec l'art antérieur

Les exemples présentés ci-dessous, ont pour objet de comparer la résistance au roulement et l'adhérence sur sol enneigé de compostions conformes à la présente invention à différents taux de caoutchouc butyl (C1, C2, C3) avec une composition témoin (T) de l'art antérieur, et une composition témoin (T1) présentant un taux de caoutchouc butyl non conforme à la présente invention. Les formulations analysées (en pce) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1

	T	C1	C2	C3	T1
Caoutchouc butyl (a)		20	10	40	80
SBR 1 (b)		80	90	60	20
SBR 2 (c)	60				
BR 1 (d)	40				
Silice (e)	105	120	120	120	120
Agent de couplage (f)	8.4	12	12	12	12
Noir de carbone (g)	5	4	4	4	4
Plastifiant liquide (h)	30	60	60	60	60
Résine plastifiante 1 (i)		22	22	22	22
Résine plastifiante 2 (j)	30				
Soufre	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5
MTBS (k)		1.2	1.2	1.2	1.2
CBS (l)	1.6				
ZnO (m)	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5
Ac. stéarique (n)	3	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ (o)		1	1	1	1
DPG (p)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Cire anti-ozone (q)	1.5	1.9	1.9	1.9	1.9
Accélérateur (r)	2				
tan(δ)Max 23°C	100	152	127	160	102
G* -10°C	100	169	121	175	84

a) Caoutchouc butyl bromé de 175000g/mol de masse moléculaire (Tg -60°C)
b) SBR 1 : SBR avec 3% de motif styrène et 13% de motif 1,2 de la partie butadiénique porteur d'une fonction amino-alkoxysilane en milieu de chaîne élastomère (Tg -88C)
c) SBR 2 : SBR (étoilé Sn) avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère (Tg -48°C)
d) BR : Polybutadiène avec 0,5% de motif 1,2 et 97% de 1,4-cis (Tg = -108°C)
e) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS »
f) TESPT (« Si69 » de la société Degussa)
g) Grade ASTM N234 (société Cabot)
h) Huile de tournesol à 85 % en poids d'acide oléique (« Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance)
i) Résine en C5/C9 (« Résine ECR-373 » de la société ExxonMobil)
j) Résine polylimonène (« Dercolyte L120 » de la société DRT)
k) disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (« MTBS » de la société General Quimica)
l) N-dicylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)
m) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)
n) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)
o) 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (« TMQ » de la société Lanxess)
p) Diphénylguanidine (« Perkacit » DPG de la société Flexsys)
q) Cire anti-ozone (« VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax)
r) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys)

Ces résultats montrent que les compositions conformes à l'invention permettent d'améliorer à la fois la résistance au roulement et l'adhérence sur sol enneigé par rapport

à la composition témoin de l'art antérieur. Il a été observé que des taux supérieur à 60 pce de caoutchouc butyl engendrent une diminution de l'adhérence sur sol enneigé.

III-3.2 Effet de la nature de la matrice élastomérique et du taux de plastifiant

L'effet de la nature de la matrice élastomérique et de la quantité de plastifiants sur les propriétés de résistance au roulement et d'adhérence sur sol enneigé a été mesuré et comparé à la composition conforme à l'invention C1. Les formulations analysées (en pce) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

	C1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Caoutchouc butyl (a)	20	20						20	20
SBR 1 (b)	80							80	80
SBR 2 (c)		80							
SBR 3 (s)			80						
SBR 4 (t)				80					
SBR 5 (u)					80				
BR 1 (d)						80			
BR 2 (v)							80		
Silice (e)	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Agent de couplage (f)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Noir de carbone (g)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Plastifiant liquide (h)	60	60	60	60	60	60	60	30	30
Résine plastifiante 1 (i)	22	22	22	22	22	22	22	52	22
Soufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MTBS (k)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO (m)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Ac. stéarique (n)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ (o)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DPG (p)	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Cire anti-ozone (q)	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
tan(δ)Max 23°C	100	73	77	57	56	62	74	74	75
G* -10°C	100	66	74	59	46	92	105	46	40

(a) à (q) : voir tableau ci-dessus

s) SBR 3 : SBR (étoilé Sn) avec 16% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère (Tg -65°C)

t) SBR 4 : SBR (étoilé Sn) avec 16% de motif styrène et 35% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg -65°C)

u) SBR 5 : SBR avec 27% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg -48°C)

v) BR 2 : Polybutadiène avec 0,5% de motif 1,2 et 94% de 1,4-cis (Tg = -108°C)

Ces résultats montrent que la substitution du copolymère à base de styrène et de butadiène conforme à l'invention par un autre élastomère, fonctionnalisé ou non, dégrade la résistance au roulement et l'adhérence sur sol enneigé. Les mêmes effets ont été observés lorsque l'on diminue la quantité de plastifiant liquide à 23°C, que ce soit à taux de plastifiant constant (T8) ou à iso taux de résine plastifiante (T9).

III-3.3 Effet du taux de charge inorganique renforçante

L'effet du taux de charge inorganique renforçante sur les propriétés d'adhérence sur sol mouillé a été mesuré et comparé à la composition conforme à l'invention C1. Les formulations analysées (en pce) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3

	C1	**T10**
Caoutchouc butyl (a)	20	20
SBR 1 (b)	80	80
Silice (e)	120	80
Agent de couplage (f)	12	12
Noir de carbone (g)	4	4
Plastifiant liquide (h)	60	60
Résine plastifiante 1 (i)	22	22
Soufre	1.5	1.5
MTBS (k)	1.2	1.2
ZnO (m)	1.5	1.5
Ac. stéarique (n)	1.5	1.5
TMQ (o)	1	1
DPG (p)	2.1	2.1
Cire anti-ozone (q)	1.9	1.9
tan(δ)Max 0°C	100	83

(a) à (q) : voir tableau ci-dessus

Ces résultats montrent que la diminution du taux de charge inorganique renforçante dans la composition engendre une dégradation de l'adhérence sur sol mouillé.

En conclusion, les compositions conformes à la présente invention présentent en compromis résistance au roulement / adhérence sur sol enneigé / adhérence sur sol mouillé bien supérieur aux compositions de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Pneumatique dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins :
   - de 40 à 90 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, d'un copolymère à base de styrène et de butadiène portant au moins un groupe alkoxysilane lié au copolymère par son atome de silicium,
   - de 10 à 60 pce d'un caoutchouc butyl,
   - de 90 à 200 pce d'une charge inorganique renforçante,
   - au moins 40 pce d'un plastifiant liquide à 23°C,
   - un système de réticulation.

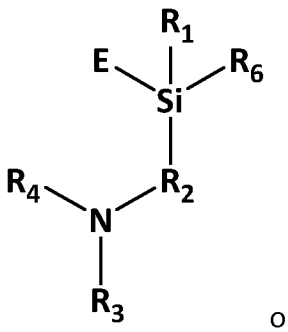
2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène est un copolymère styrène-butadiène.

3. Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le groupe alkoxysilane est disposé à l'intérieur de la chaine élastomère du copolymère à base de styrène et de butadiène.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène porte en outre au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire.

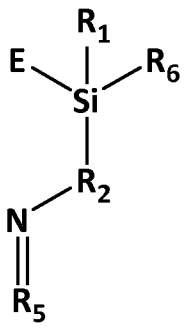
5. Pneumatique selon la revendication 4, dans lequel la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire est portée, directement ou par l'intermédiaire d'un groupe espaceur, par l'atome de silicium du groupe alkoxysilane du copolymère à base de styrène et de butadiène.

6. Pneumatique selon la revendication 4 ou 5, dans lequel le groupe alkoxysilane portant la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire répond à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



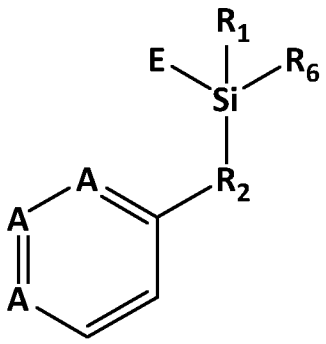
Formule (I)

ou



Formule (II)

ou



Formule (III)

dans lesquelles :

- E désigne le copolymère à base de styrène et de butadiène,
- R_1 et R_6, identiques ou différents, désignent le copolymère à base de styrène et de butadiène ou un atome d'oxygène substitué par un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_{1-10}, cycloalkyle en C_{5-18}, aryle en C_{6-18} ou aralkyle en C_{7-18} ;
- R_2 est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, d'alkyle en C_{1-10}, d'aryle en C_{6-18} ou d'aralkyle en C_{7-18} ;
- R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyl en C_{1-10}, sous réserve que lorsque l'un de R_3 et R_4 représente un atome d'hydrogène l'autre soit différent, ou alors R_3 et R_4 forment avec N auquel ils sont liés un hétérocycle contenant un atome d'azote et au moins un atome de carbone ;
- R_5 représente un radical alkylidène, linéaire ou ramifié, en C_{1-10} ;
- les symboles A désignent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou un atome de carbone, sous réserve que l'un au moins des symboles A désigne un atome d'azote.

7. Pneumatique selon la revendication 6, dans lequel,

- R_1 représente atome d'oxygène substitué par un radical méthyl ou éthyle ; et/ou
- R_2 représente le radical éthane-1,2-diyl ou propane-1,3-diyl ; et/ou,
- R_3 et R_4, identiques ou différents, représentent un radical méthyle ou éthyle ; et/ou
- R_5 représente un radical alkylidène, linéaire ou ramifié, en C_{4-6} ; et/ou
- un seul A désigne un atome d'azote et est situé en position méta ou para du cycle par rapport à $-R_2$; et/ou
- R_6 désigne le copolymère à base de styrène et de butadiène.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère à base de styrène et de butadiène présente une température de transition vitreuse inférieure à -50°C, de préférence inférieure à -70°C, de préférence encore inférieure à -80°C.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux du copolymère à base de styrène et de butadiène dans la composition de caoutchouc est compris dans un domaine allant de 50 à 90 pce, de préférence de 60 à 90 pce.

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le caoutchouc butyl est un copolymère d'isobutylène et de diène en C_4 à C_6, de préférence un copolymère d'isobutylène et d'isoprène.

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le caoutchouc butyl est un caoutchouc butyl halogéné, de préférence en caoutchouc butyl bromé.

12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le caoutchouc butyl présente une masse molaire comprise entre 60 000 et 500 000 g/mol, de préférence entre 90 000 et 300 000 g/mol.

13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux du caoutchouc butyl dans la composition de caoutchouc est compris dans un domaine allant de 10 à 50 pce, de préférence de 10 à 40 pce.

14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux total du copolymère à base de styrène et de butadiène et du caoutchouc butyl dans la composition est compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce.

15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux total du copolymère à base de styrène et de butadiène et du caoutchouc butyl dans la composition est 100 pce.

16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge inorganique renforçante est une silice.

17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de charge inorganique renforçante dans la composition de caoutchouc est compris dans un domaine allant de 95 à 180 pce, de préférence de 100 à 150 pce.

18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de plastifiant liquide à 23°C dans la composition de caoutchouc est compris dans un domaine allant de 40 à 100 pce, de préférence de 50 à 90 pce.

19. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ratio du taux de charge inorganique renforçante sur le taux de plastifiant liquide à 23 °C, dans la composition de caoutchouc, est compris dans un domaine allant de 1,5 à 3 ; de préférence de 1,6 à 2,5 ; de préférence encore de 1,8 à 2,2.

20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces plastifiants liquide à 23°C.

21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphténiques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquide à 23°C.

22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas de résine hydrocarbonée présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, ou en comprend au plus 50 pce.

23. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel la composition de caoutchouc comprend de 10 à 50 pce d'une résine hydrocarbonée présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C.

24. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 22 ou 23, dans lequel la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C_5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C_9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines hydrocarbonées.

25. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas de noir de carbone, ou en comprend moins de 20 pce, de préférence moins de 10 pce.

26. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le système de réticulation est à base de soufre ou d'un donneur de soufre.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L15/00 C08L23/22 C08K3/00 C08L91/00
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 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 980 480 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 March 2013 (2013-03-29) the whole document	1-26
A	FR 3 014 443 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 June 2015 (2015-06-12) the whole document	1-26

☐ 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
6 February 2019	14/02/2019

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	Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2980480 A1	29-03-2013	CN 103827196 A	28-05-2014
		EP 2760930 A1	06-08-2014
		FR 2980480 A1	29-03-2013
		JP 2014528021 A	23-10-2014
		US 2014235751 A1	21-08-2014
		WO 2013045482 A1	04-04-2013
FR 3014443 A1	12-06-2015	CN 105813853 A	27-07-2016
		EP 3105066 A1	21-12-2016
		FR 3014443 A1	12-06-2015
		JP 2017500402 A	05-01-2017
		US 2016319116 A1	03-11-2016
		WO 2015086586 A1	18-06-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052431

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08L15/00 C08L23/22 C08K3/00 C08L91/00
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 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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 980 480 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 mars 2013 (2013-03-29) le document en entier -----	1-26
A	FR 3 014 443 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 12 juin 2015 (2015-06-12) le document en entier -----	1-26

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 février 2019	14/02/2019

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052431

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2980480 A1	29-03-2013	CN 103827196 A	28-05-2014
		EP 2760930 A1	06-08-2014
		FR 2980480 A1	29-03-2013
		JP 2014528021 A	23-10-2014
		US 2014235751 A1	21-08-2014
		WO 2013045482 A1	04-04-2013
FR 3014443 A1	12-06-2015	CN 105813853 A	27-07-2016
		EP 3105066 A1	21-12-2016
		FR 3014443 A1	12-06-2015
		JP 2017500402 A	05-01-2017
		US 2016319116 A1	03-11-2016
		WO 2015086586 A1	18-06-2015