

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/109376 A1

(43) Date de la publication internationale
21 juin 2018 (21.06.2018)

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/101* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/053540

(22) Date de dépôt international :

13 décembre 2017 (13.12.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1662427 14 décembre 2016 (14.12.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeur : NAYRAT, Delphine ; Manufacture Française Des Pneumatiques MICHELIN -, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes Dechaux, 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))

(54) Title: TYRE PROVIDED WITH A COMPOSITION COMPRISING A DIENE ELASTOMER, A ZINC ACRYLATE, A PEROXIDE AND A SPECIFIC ANTI-OXIDANT

(54) Titre : PNEUMATIQUE MUNI D'UNE COMPOSITION COMPRENANT UN ELASTOMERE DIENIQUE, UN ACRYLATE DE ZINC, UN PEROXYDE ET UN ANTI-OXYDANT SPECIFIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a tyre comprising a rubber composition having improved cohesion and crack propagation resistance, said composition being made from at least a diene elastomer; a peroxide; a zinc diacrylate derivative in the form of a specific zinc salt; a specific phenolic derivative; a metal oxide chosen from the group consisting of oxides of the metals from groups II, IV, V, VI, VII and VIII, and the mixtures of same; the levels of zinc diacrylate derivative and peroxide being such that the ratio of the level of peroxide and the level of zinc diacrylate derivative is less than or equal to 0.09.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc présentant une cohésion et une résistance à la propagation de fissure améliorée, ladite composition étant à base d'au moins un élastomère diénique; un peroxyde; un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc spécifique; un dérivé phénolique spécifique; un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux des groupes II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges; les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09.



WO 2018/109376 A1

PNEUMATIQUE MUNI D'UNE COMPOSITION COMPRENANT UN ELASTOMERE
DIENIQUE, UN ACRYLATE DE ZINC, UN PEROXYDE ET UN ANTI-OXYDANT
SPECIFIQUE

5 L'invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement à ceux dont la composition d'une couche interne comprend un dérivé du diacrylate de zinc, un peroxyde et un antioxydant spécifique.

10 Les couches de pneumatiques telles que la bande de roulement ou les couches internes doivent obéir à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une bonne rigidité, une bonne cohésion et une bonne résistance à la propagation de fissure.

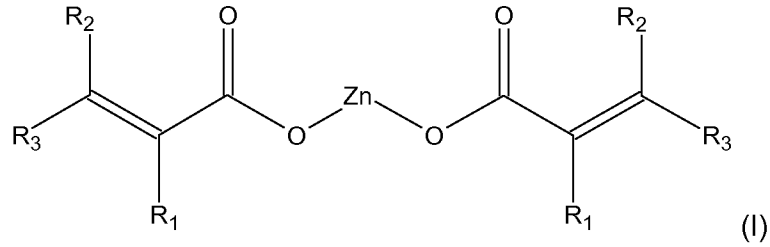
15 Les concepteurs de pneumatiques sont constamment à la recherche de solution permettant de faire évoluer le compromis de propriétés existant en améliorant au moins une propriété du pneumatique, sans pour autant pénaliser les autres.

20 Des systèmes habituellement utilisés pour rigidifier un mélange de caoutchouc sont d'une part la vulcanisation et d'autre part l'introduction de charge renforçante. Toutefois ces solutions peuvent induire une diminution de la cohésion et de la résistance à la fissuration.

25 C'est dans ce cadre que la Demanderesse a découvert de façon surprenante que l'utilisation d'un dérivé du diacrylate de zinc et d'un peroxyde en combinaison avec un antioxydant dérivé phénolique spécifique permet d'améliorer la cohésion et la résistance à la propagation de fissure, sans pénaliser la rigidité.

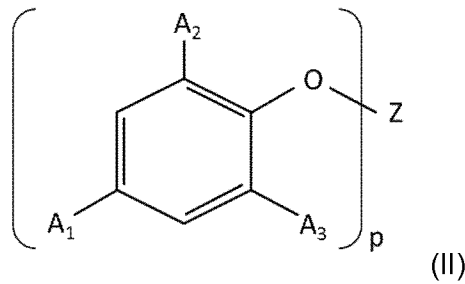
Ainsi, la présente invention a notamment pour objet un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- 30
- un élastomère diénique,
 - un peroxyde,
 - un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



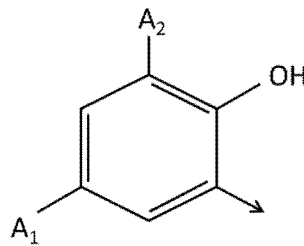
5 dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C_1-C_7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_2 et R_3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique,

- un dérivé phénolique de formule (II)



10 dans laquelle :

- o A_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , éventuellement substitué par un carboxylate d'un groupement hydrocarboné comprenant 1 à 60 atomes de carbone et optionnellement des atomes d'oxygène ;
- 15 o A_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ;
- o A_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupe phénolique



20 dans laquelle la flèche (\rightarrow) représente le point d'attachement du groupement phénolique au groupe alkyle du radical A_3 ;

- Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de phosphore, Z comprenant p valence(s) libre(s), p ayant une valeur de 1 ou 3 ;
- étant entendu que A₂ et A₃ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- 5 ○ étant entendu que A₁ et A₃ ne sont pas tous les deux substitués ; et
- un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux des groupes II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges ;

les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09.

10

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.

15

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

20

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

25 représenté par l'expression "entre a et b".

30

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base 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. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre n'est plus détectable car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts

35 soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).

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
5 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
10 pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés 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
15 premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Elastomère diénique

20 Les compositions de caoutchouc du pneumatique de l'invention peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

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

Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories :
30 "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles); c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes
35 et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent

être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions de caoutchouc du pneumatique selon l'invention:

10

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

15

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;

20

c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

25

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.

30

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.

35

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

l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

5 Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent
10 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
15 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 alcoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques
20 (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.

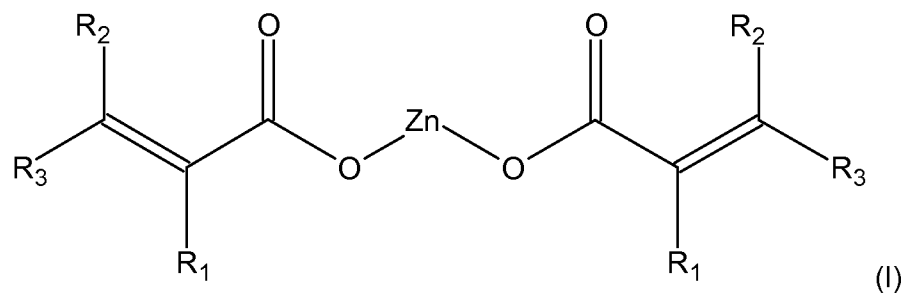
25

En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les
30 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 copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un
35 mélange de deux ou plus de ces composés.

Selon un mode de réalisation préférentiel particulier, l'élastomère diénique est un élastomère majoritairement isoprénique (c'est-à-dire dont la fraction massique d'élastomère isoprénique est la plus grande, comparée à la fraction massique des autres élastomères). Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis 1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis 1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. Préférentiellement selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est de plus de 50 pce (c'est-à-dire de 50 à 100 pce), plus préférentiellement d'au moins 60 pce (c'est-à-dire de 60 à 100 pce), de manière plus préférentielle d'au moins 70 pce (c'est-à-dire de 70 à 100 pce), plus préférentiellement encore d'au moins 80 pce (c'est-à-dire de 80 à 100 pce) et de manière très préférentielle d'au moins 90 pce (c'est-à-dire de 90 à 100 pce). En particulier selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est très préférentiellement de 100 pce.

II-2 Dérivé du diacrylate de zinc

La composition du pneumatique selon l'invention est à base d'un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C_1 - C_7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et

éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_2 et R_3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique.

5 Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle comprenant un ou plusieurs cycles.

Par groupe ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit
10 groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne. Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

15 Préférentiellement, R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. Plus préférentiellement, R_2 et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène. De préférence encore R_1 représente un groupe méthyle. De manière encore plus avantageuse, R_2 et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène, et R_1 représente un groupe méthyle.

20 Dans la composition de caoutchouc du pneumatique selon l'invention, la quantité de dérivé du diacrylate de zinc est de préférence comprise dans un domaine allant de 5 à 40 pce, de préférence de 7 à 35 pce, ou encore de 5 à 30 pce, de préférence de 5 à 20 pce, de préférence de 5 à 10 pce. Au-delà d'un taux de 40 pce la dispersion est moins
25 bonne et les propriétés de la composition peuvent se dégrader tandis qu'en deçà d'un taux de 5 pce, l'effet du dérivé de diacrylate de zinc est moins notable sur la rigidification et le renforcement.

A titre d'exemple, on trouve dans le commerce des dérivés de diacrylate de zinc tels
30 que le diacrylate de zinc (ZDA) « Dimalink 633 » de la société Cray Valley ou le diméthacrylate de zinc (ZDMA) « Dimalink 634 » de la société Cray Valley.

II-3 Peroxyde

En plus de la matrice élastomérique et du dérivé de diacrylate de zinc précédemment
35 décrits, la composition de caoutchouc du pneumatique de l'invention utilise un peroxyde, qui peut être tout peroxyde connu de l'homme de l'art.

Parmi les peroxydes, bien connus de l'homme de l'art, il est préférable d'utiliser pour l'invention un peroxyde choisi dans la famille des peroxydes organiques. De préférence, le peroxyde est un peroxyde organique choisi dans le groupe comprenant
5 ou constitué par le peroxyde de dicumyl, les peroxydes d'aryl ou de diaryl, le peroxyde de diacetyl, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyl, le peroxyde de tertbutylcumyl, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexane, et leurs mélanges.

10 Il existe dans le commerce divers produits conditionnés, connus sous leurs marques de fabrique; on peut citer: le « Dicup » de la société Hercules Powder Co., le « Perkadox Y12 » de la Société Noury van der Lande, le « Peroximon F40 » de la société Montecatini Edison S.p.A., le « Trigonox » de la Société Noury van der Lande, le « Varox » de la société R.T.Vanderbilt Co., ou encore le « Luperko », de la société
15 Wallace & Tiernan, Inc.

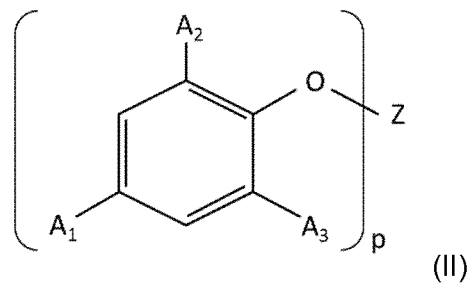
Préférentiellement, la quantité de peroxyde à utiliser pour les besoins de l'invention est inférieure ou égale à 3 pce. De préférence, la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,1 à 3 pce. En effet, en dessous
20 d'une quantité de 0,1 pce, l'effet du peroxyde n'est pas notable tandis qu'au-delà de 3 pce, les propriétés d'allongement rupture et donc de résistance de la composition sont diminuées. Plus préférentiellement, la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,2 à 2,5 pce, de préférence de 0,25 à 1,8 pce.

25 Quelles que soient les quantités de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde, il est important pour l'invention que le rapport du taux de peroxyde sur le taux de dérivé de diacrylate de zinc soit inférieur ou égal à 0,09. De préférence, le rapport du taux de peroxyde sur le taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris entre 0,01 et 0,09 ; de préférence entre 0,03 et 0,09 et plus préférentiellement entre 0,05 et 0,08.

30

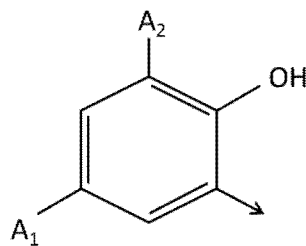
II-4 Dérivé phénolique

La composition de caoutchouc du pneumatique de l'invention a également comme caractéristique essentielle de contenir un dérivé phénolique de formule (II)



dans laquelle :

- A₁ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, éventuellement substitué par un carboxylate d'un groupement hydrocarboné comprenant 1 à 60 atomes de carbone et optionnellement des atomes d'oxygène ;
- A₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;
- A₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupe phénolique



dans laquelle la flèche (→) représente le point d'attachement du groupement phénolique au groupe alkyle du radical A₃ ;

- Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de phosphore, Z comprenant p valence(s) libre(s), p ayant une valeur de 1 ou 3 ;
- étant entendu que A₂ et A₃ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- étant entendu que A₁ et A₃ ne sont pas tous les deux substitués.

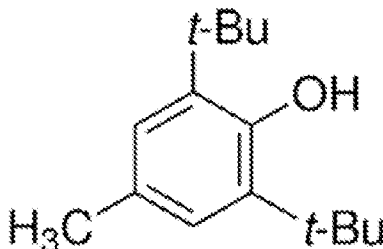
Par l'expression « étant entendu que A₁ et A₃ ne sont pas tous les deux substitués », l'homme du métier comprend bien que cela signifie que lorsque A₁ est substitué par un carboxylate d'un groupement hydrocarboné comprenant 1 à 60 atomes de carbone et optionnellement des atomes d'oxygène, alors A₃ n'est pas substitué par le groupe phénolique, et qu'inversement, lorsque A₃ est substitué par le groupe phénolique, alors A₁ n'est pas substitué par un carboxylate d'un groupement hydrocarboné comprenant 1

à 60 atomes de carbone et optionnellement des atomes d'oxygène. Ainsi, selon l'invention, il est clair que A_1 et A_3 peuvent représenter en même temps un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 .

- 5 Par groupement "alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ", on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée monovalente, linéaire ou ramifiée, comportant 1 à 4, atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer notamment les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle et ter-butyle.
- 10 Selon l'invention, le groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 des radicaux A_1 , A_2 et A_3 est de préférence choisi dans le groupe constitué par les groupes méthyle, éthyle et ter-butyle.

De préférence encore le A_1 représente un groupe méthyle ou un groupe ter-butyle ; A_2
15 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe ter-butyle.

Par exemple, le composé de formule (II) peut être le composé ci-dessous :



20

Ce composé est également connu sous le nom de 2,6-di-ter-butyl-4-methylphenol ou BHT. Ce composé est disponible dans le commerce, notamment sous la dénomination « Vulkanox BHT » de la société Lanxess.

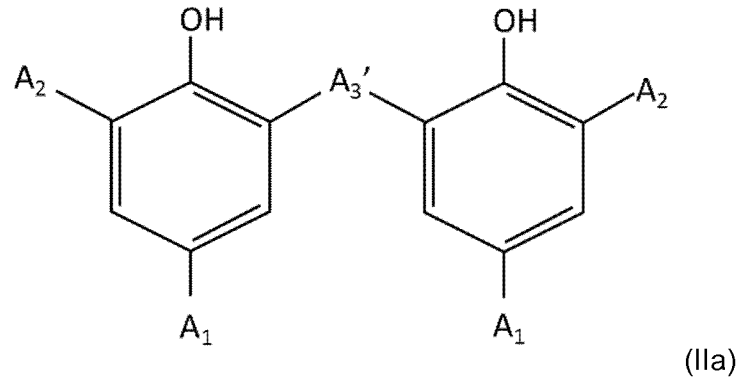
25

De manière particulièrement avantageuse, si l'un quelconque des radicaux A_1 ou A_3 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_4 qui est substitué, alors Z représente un atome d'hydrogène.

30

Selon un premier mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, le radical Z du dérivé phénolique de formule (II) représente un atome d'hydrogène.

Selon ce premier mode de réalisation, le dérivé phénolique de formule (II) peut être par exemple un composé de formule général (IIa)

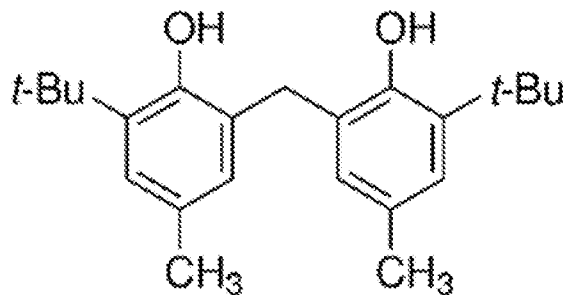


dans laquelle A_3' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , de préférence un groupe alkylène linéaire en C_1-C_4 .

10 Par "alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 ", on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée bivalente, linéaire ou ramifiée, comportant 1 à 4, atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer notamment les groupes $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$ et $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$.

15

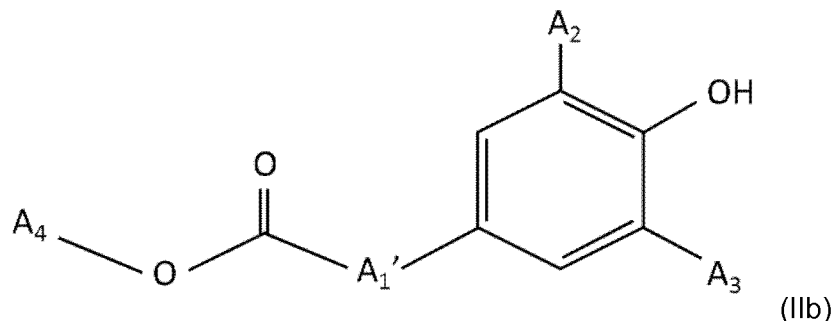
De préférence, dans ce composé de formule générale (IIa), A_1 représente un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_2 représente un groupe méthyle ou ter-butyle et A_3' représente un méthylène ou éthylène. De préférence encore, le composé de formule générale (II) est le composé ci-dessous :



20

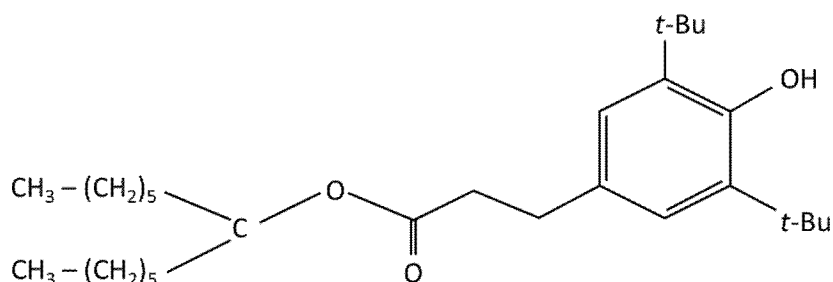
Ce composé est également connu sous le nom de 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol) ou BPH. Ce composé est disponible dans le commerce, notamment sous la dénomination « Vulkanox BKF » de la société Lanxess.

- 5 Selon le premier mode de réalisation, le dérivé phénolique de formule (II) peut également être par exemple un composé de formule général (IIb)



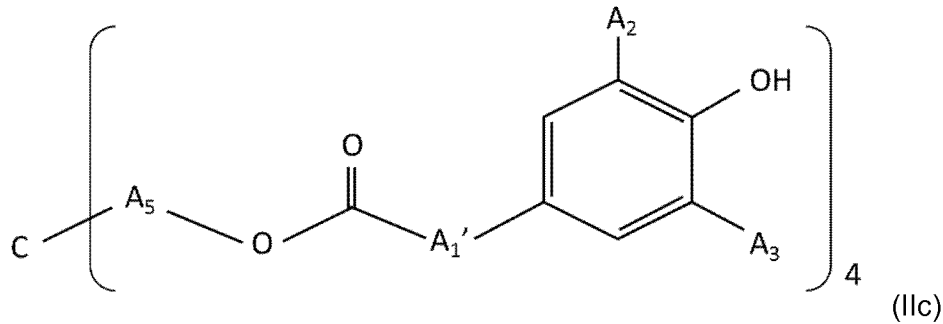
- 10 dans laquelle A_1' représente un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , de préférence un alkylène linéaire en C_1-C_4 , et A_4 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_6-C_{20} , de préférence un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_6-C_{15} .

- 15 De préférence, dans ce composé de formule générale (IIb), A_1' représente un groupe méthylène ou éthylène ; A_2 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_4 représente un groupe alkyle ramifié en C_6-C_{15} . De préférence encore, le composé de formule générale (II) est le composé ci-dessous :

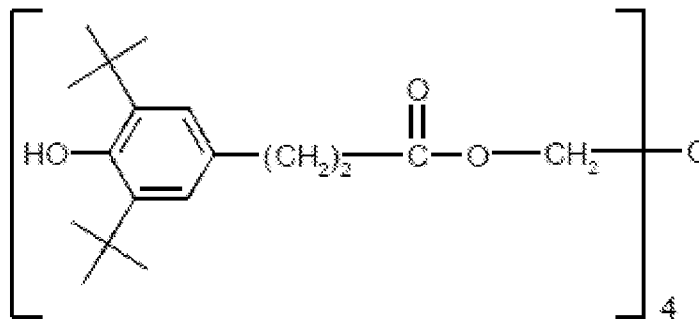


- 20 Ce composé est également connu sous le nom Isotridecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate ou AO 1077. Ce composé est disponible dans le commerce, notamment sous la dénomination « Songnox 1077 LQ » de la société Songwon.

Selon le premier mode de réalisation, le dérivé phénolique de formule (II) peut également être par exemple un composé de formule général (IIc)



- 5 dans laquelle A_1' représente un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , de préférence un alkylène linéaire en C_1-C_4 , et A_5 représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_6 , de préférence en groupe alkylène linéaire en C_1-C_6 . De préférence encore A_5 représente un groupe méthylène ou éthylène.
- 10 De préférence, dans ce composé de formule générale (IIc), A_1' représente un groupe méthylène ou éthylène ; A_2 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_5 représente un groupe alkyle linéaire en C_1-C_4 . . De préférence encore, le composé de formule générale (II) est le composé ci-dessous :



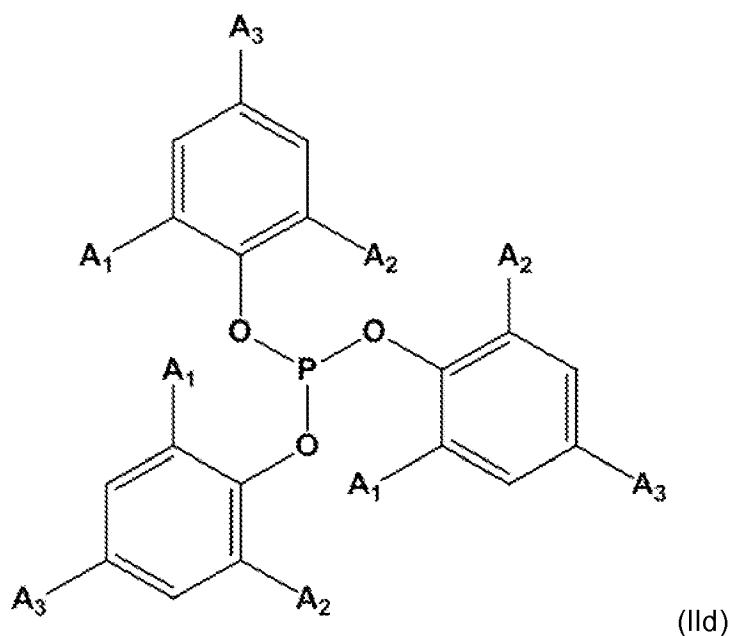
15

Le composé est également connu sous le nom de Tetrakis [méthylène-3(3', 5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl) propionate] méthane. Ce composé est disponible dans le commerce, notamment sous la dénomination « AO-1010 » de la société Akrochem Corporation ou « Songnox 1010 » de la société Songwon.

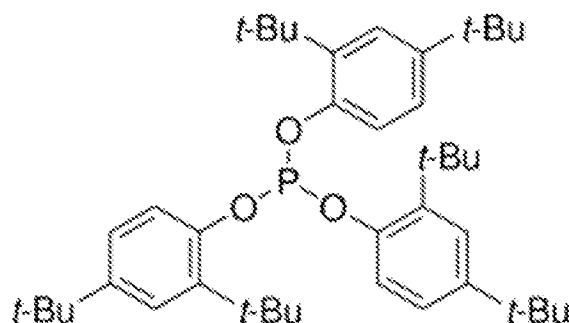
20

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le radical Z du dérivé phénolique de formule (II) représente un atome de phosphore.

Selon ce second mode de réalisation le dérivé phénolique de formule (II) peut être avantageusement un composé de formule général (II_d)



De préférence encore, le composé de formule générale (II) est le composé ci-dessous :



Le composé est également connu sous le nom de 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline. Ce composé est disponible dans le commerce, notamment sous la dénomination « IRGAFOS 168 » de la société Ciba.

15 Selon l'invention, le taux du dérivé phénolique de formule (II) est compris dans un domaine allant de 0,5 à 5 pce, de préférence de de 1 à 4 pce, ou encore 0,5 à 3 pce, de préférence encore de 1 à 2,5 pce.

II-5 Charge renforçante

L'élastomère, le dérivé de diacrylate de zinc, le peroxyde et l'antioxydant sont suffisants à eux seuls pour que soit réalisée l'invention. Néanmoins, la composition du pneumatique selon l'invention peut comprendre une charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

La charge renforçante, lorsqu'elle est présente, de la composition de caoutchouc du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement majoritairement du noir de carbone. La charge renforçante peut comprendre par exemple de 50 à 100% en masse de noir de carbone, de préférence de 55 à 90% en masse, de préférence de 60 à 80% en masse. De manière particulièrement avantageuse, la charge renforçante comprend exclusivement du noir de carbone. La charge renforçante peut également comprendre en outre une charge inorganique renforçante. De préférence, la charge inorganique renforçante est une silice.

Une telle charge renforçante consiste typiquement en des particules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

La fraction volumique de charge renforçante dans la composition de caoutchouc est définie comme étant le rapport du volume de la charge renforçante sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé en additionnant le volume de chacun des constituants de la composition. La fraction volumique de charge renforçante dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de la charge renforçante sur la somme des volumes de chacun des constituants de la composition, et de préférence, cette fraction volumique est comprise entre 5 % et 20 %, préférentiellement entre 5 % et 15%. D'une manière préférentielle équivalente, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et optionnellement de silice) est de moins de 65 pce, de préférence de 5 à 60 pce, plus préférentiellement de 10 à 50 pce et de manière très préférentielle, de 20 à 40 pce.

Quelles que soient les quantités de dérivé de diacrylate de zinc et de charge, il est avantageux pour l'invention que le rapport du taux de charge sur le taux de dérivé de diacrylate de zinc soit inférieur ou égal à 4. De préférence, de préférence, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,15 à 3, de préférence de 1,5 à 3. Alternativement et préférentiellement également, le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,7 à 1,3.

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].

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 noire" 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. En d'autres termes, sans agent de couplage, la charge inorganique ne permet pas de renforcer, ou pas suffisamment, la composition et n'est par conséquent pas comprise dans la définition de « charge inorganique renforçante ».

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 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$. 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 03/016387.

Dans le présent exposé, en ce qui concerne la silice, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans *"The Journal of the American Chemical Society"* Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

Conviennent également comme charges inorganiques renforçantes 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, par exemple décrits dans US 6,610,261 et US 6,747,087.

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

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, 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.

5

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.

10

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.

15

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 7,5 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

20

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 trialkanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -

35

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

II-6 Oxyde métallique

5 La composition du pneumatique selon l'invention comprend en outre un oxyde métallique.

L'oxyde métallique peut être choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux du groupe II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges. De préférence, l'oxyde
10 métallique est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de zinc, de magnésium, de cobalt, de nickel et leurs mélanges. De préférence encore, l'oxyde métallique est un oxyde de zinc.

Le taux d'oxyde métallique de la composition du pneumatique selon l'invention est
15 avantageusement supérieur à 5 pce. De préférence, ce taux est compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce, de préférence de 7 à 15 pce.

A titre d'exemple d'oxydes métalliques disponibles dans le commerce, on peut citer les oxydes de zinc ou de magnésium de grade industriel de la société Umicore.

20

II-7 Système de vulcanisation

La composition du pneumatique selon l'invention ne nécessite pas de système de vulcanisation, ce qui est l'un de ses avantages puisque cela permet de simplifier la formule, et la préparation de la composition. Si cependant un système de vulcanisation
25 est présent dans la composition, il l'est préférentiellement dans de faibles quantités.

Le système de vulcanisation proprement dit est habituellement 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
30 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).

Le soufre moléculaire (ou de manière équivalente les agents donneurs de soufre moléculaire), lorsqu'il est utilisé, l'est à un taux préférentiellement inférieur à 0,5 pce,

Ainsi, de manière très préférentielle, la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en
5 contient moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,3 pce, de préférence encore moins de 0,1 pce. De préférence encore, la composition du pneumatique selon l'invention ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation.

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
15 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.

Si un accélérateur est utilisé, il l'est à des taux tels que ceux pratiqués par l'homme du métier des compositions vulcanisées pour pneumatique. Néanmoins, la composition du pneumatique selon l'invention est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur de vulcanisation.

I-8 Autres additifs possibles

Les compositions de caoutchouc du pneumatique selon l'invention comportent optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des
35 pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques,

des agents plastifiants (tels qu'une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

5

II-9 Pneumatiques

La présente invention a également pour objet, un article de caoutchouc finis ou semi-finis, ainsi qu'un pneumatique, comprenant une composition conforme à la présente invention.

10

L'invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, et autres.

15

Il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

20

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

25

- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).

30

- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes de pneumatique.

Aussi, dans le pneumatique selon la présente invention la composition peut être présente dans au moins une couche interne du pneumatique. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les pieds sommet, les couches de découplage, les gommes de bordure, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

L'invention concerne les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, les articles en caoutchouc, tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

II-10 Préparation des compositions de caoutchouc

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 "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 et notamment le peroxyde des compositions selon l'invention; 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.

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 et les charges renforçantes (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients), 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 réticulation et notamment du peroxyde durant un mélangeage allant de
5 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.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de
10 réticulation et notamment le peroxyde, 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.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme
15 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 dits « couches internes » tels que nappe carcasse, nappes sommet (ou ceinture de pneumatique), bourrage tringle. Ces
20 produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

La 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
25 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.

III- EXEMPLES

30 III-1 Mesures et tests utilisés

Propriétés dynamiques (après cuisson): Essai de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements
35 de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de

l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première élongation le module sécant nominal (ou contraintes apparentes, en MPa) à 23°C à 100% d'allongement notés M100.

5

Les essais d'allongement rupture (AR%) et de contrainte rupture (CR) sont basées sur la norme NF ISO 37 de Décembre 2005 sur une éprouvette haltère de type H2 et sont mesurés à une vitesse de traction de 500 mm/min. L'allongement rupture est exprimé en % d'allongement. La contrainte rupture est exprimée en MPa.

10

La force et la déformation de déchirabilité sont mesurées sur une éprouvette étirée à 500 mm/min pour provoquer la rupture de l'éprouvette. L'éprouvette de traction est constituée par une plaque de caoutchouc de forme parallépipédique, par exemple d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, de longueur entre 130 et 170 mm et de largeur entre 10 et 15 mm, les deux bords latéraux étant chacun recouverts dans le sens de la longueur d'un bourrelet de caoutchouc cylindrique (diamètre 5 mm) permettant l'ancrage dans les mors de la machine de traction. 3 entailles très fines de longueur comprise entre 15 et 20 mm sont réalisées à l'aide d'une lame de rasoir, à mi-largeur et alignées dans le sens de la longueur de l'éprouvette, une à chaque extrémité et une au centre de cette dernière, avant le démarrage du test. On détermine la force (N/mm) à exercer pour obtenir la rupture et on mesure l'allongement à la rupture et la contrainte rupture. Le produit de la force de déchirabilité et la déformation (allongement rupture) de déchirabilité donne l'énergie de déchirabilité qui est un descripteur de cohésion du matériau pour résister à la fissuration.

25

Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23\pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50\pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

30 III-2 Préparation des compositions

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

III-3 Essais de compositions de caoutchouc

Trois compositions (notées ci-après B, D et F) conformes à l'invention en ce qu'elles comprennent un antioxydant qui est un dérivé phénolique de formule (II), et trois compositions (notées ci-après C, E et G) non-conformes à l'invention en ce qu'elles comprennent un antioxydant qui n'est pas un dérivé phénolique de formule (II) ont été comparées à une composition Témoin A qui ne comprend pas d'antioxydant. Leurs formulations (en pce) ont été résumées dans le tableau I ci-après.

Dans un premier temps, les rigidités M100 des compositions ont été mesurées. Dans une deuxième étape, les propriétés de cohésion de résistance à la propagation de fissure ont été mesurées pour les compositions présentant peu ou pas de dégradation de la rigidité par rapport au Témoin A. Les résultats sont présentés dans les Tableau II et III ci-après.

Les résultats de rigidité (M100), d'allongement rupture (AR%), de contrainte rupture, de force de déchirabilité, de déformation de déchirabilité et d'énergie de déchirabilité sont présentés en « base 100 » par rapport à la composition Témoin A. Plus la valeur est élevée, plus le résultat est amélioré.

Tableau I

	Témoin A	B	C	D	E	F	G
NR (1)	100	100	100	100	100	100	100
N234 (2)	50	50	50	50	50	50	50
ZnO (3)	9	9	9	9	9	9	9
ZDMA (4)	20	20	20	20	20	20	20
Dicup (5)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
BHT (6)	-	2	-	-	-	-	-
TMQ (7)	-	-	2	-	-	-	-
IRGAFOS 168 (8)	-	-	-	2	-	-	-
DLTDP (9)	-	-	-	-	2	-	-
BPH (10)	-	-	-	-	-	2	-
6PPD (11)	-	-	-	-	-	-	2

(1) Caoutchouc naturel

(2) Noir de carbone N234 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)

(3) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)

(4) Diméthacrylate de zinc (« Dimalink 634 » de la société Cray Valley)

(5) Peroxyde de dicumyl (« Dicup » de la société Hercules)

- (6) 2,6-di-ter-butyl-4-methylphenol (« Vulkanox BHT » de la société Lanxess)
 (7) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline (« TMQ » de la société Nocil)
 (8) Tris(2,4-di-ter-butylphényl) phosphite (« Irgafos 168 » de la société Ciba)
 (9) dilaurylthidipropionate (« BNX DL TDP » de la société Mayzo)
 5 (10) 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-ter-butylphénol) (« Vulkanox BPH » de la société Lanxess)
 (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys)

Tableau II

	Témoin A	B	C	D	E	F	G
M100	100	100	82	102	100	99	47

10

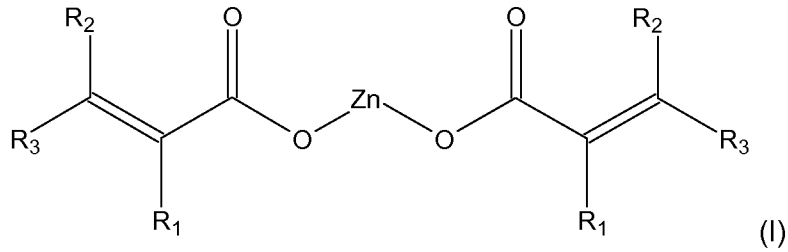
Tableau III

	Témoin A	B	D	E	F
Contrainte rupture	100	110	112	107	114
AR%	100	101	101	97	103
Force de déchirabilité	100	135	140	83	126
Déformation de déchirabilité	100	112	78	80	106
Energide de déchirabilité	100	151	109	66	134

Ces résultats montrent que les seules les compositions conformes à la présente
 15 invention comprenant un dérivé phénolique de formule (II) permettent d'améliorer à la
 fois les propriétés de cohésion et de résistance à la déchirabilité, sans pénaliser la
 rigidité de la composition.

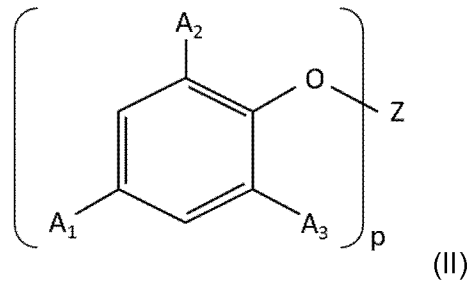
REVENDEICATIONS

1. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins :
- un élastomère diénique,
 - 5 - un peroxyde,
 - un dérivé du diacrylate de zinc sous la forme d'un sel de zinc de formule (I)



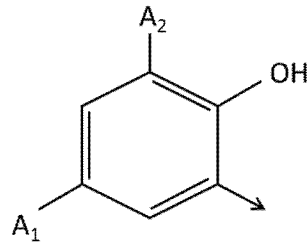
dans laquelle R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C₁-C₇ choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R₂ et R₃ pouvant former ensemble un cycle non aromatique,

- un dérivé phénolique de formule (II)



dans laquelle :

- o A₁ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, éventuellement substitué par un carboxylate d'un groupement hydrocarboné comprenant 1 à 60 atomes de carbone et optionnellement des atomes d'oxygène ;
- o A₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ;
- o A₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupe phénolique



dans laquelle la flèche (\rightarrow) représente le point d'attachement du groupement phénolique au groupe alkyle du radical A₃ ;

- 5 ○ Z représente un atome d'hydrogène ou un atome de phosphore, Z comprenant p valence(s) libre(s), p ayant une valeur de 1 ou 3 ;
- étant entendu que A₂ et A₃ ne représentent pas tous les deux un atome d'hydrogène ;
- étant entendu que A₁ et A₃ ne sont pas tous les deux substitués ; et
- un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux des groupes II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges ;
- 10 les taux de dérivé de diacrylate de zinc et de peroxyde étant tels que le rapport massique du taux de peroxyde et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 0,09.

15 **2.** Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

3. Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R₂ et R₃ représentent chacun un atome d'hydrogène.

20

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel R₁ représente un groupe méthyle.

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la quantité de dérivé du diacrylate de zinc dans la composition est comprise dans un domaine allant de 5 à 40, parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de préférence de 7 à 35 pce.

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ des radicaux A₁, A₂ et A₃ est choisi dans le groupe constitué par les groupes méthyle, éthyle et ter-butyle.

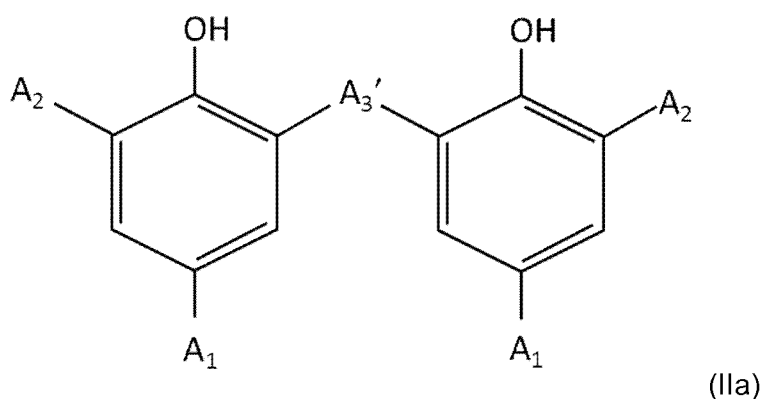
30

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel A_1 représente un groupe méthyle ou un groupe ter-butyle ; A_2 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe ter-butyle.

5

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel Z représente un atome d'hydrogène.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel le dérivé phénolique de formule (II) est un composé de formule général (IIa)

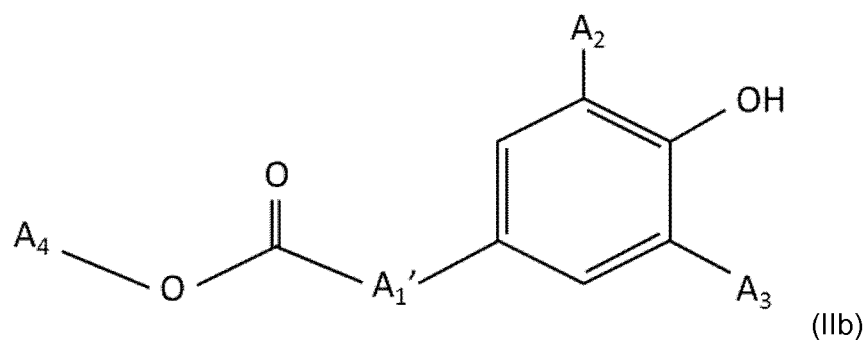


dans laquelle A_3' représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 .

15

10. Pneumatique selon la revendication 9, dans lequel A_1 représente un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_2 représente un groupe méthyle ou ter-butyle et A_3' représente un méthylène ou éthylène.

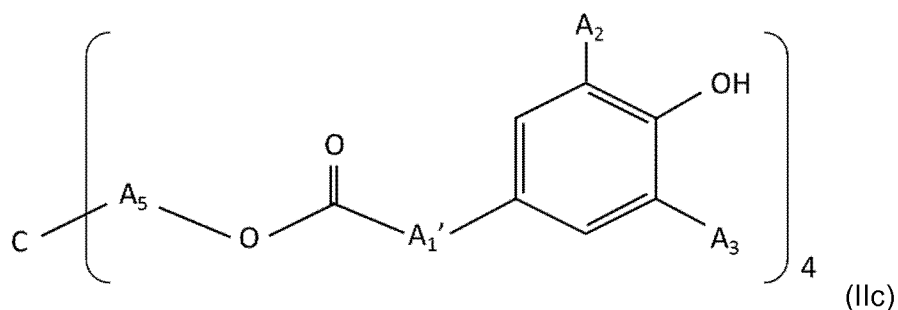
11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 8, dans lequel le dérivé phénolique de formule (II) est un composé de formule général (IIb)



dans laquelle A_1' représente un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , et A_4 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_6-C_{20} .

12. Pneumatique selon la revendication 11, dans lequel A_1' représente un groupe méthylène ou éthylène ; A_2 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_4 représente un groupe alkyle ramifié en C_6-C_{15} .

13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 8, dans lequel le dérivé phénolique de formule (II) est un composé de formule général (IIc)



dans laquelle A_1' représente un alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_4 , et A_5 représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_6 .

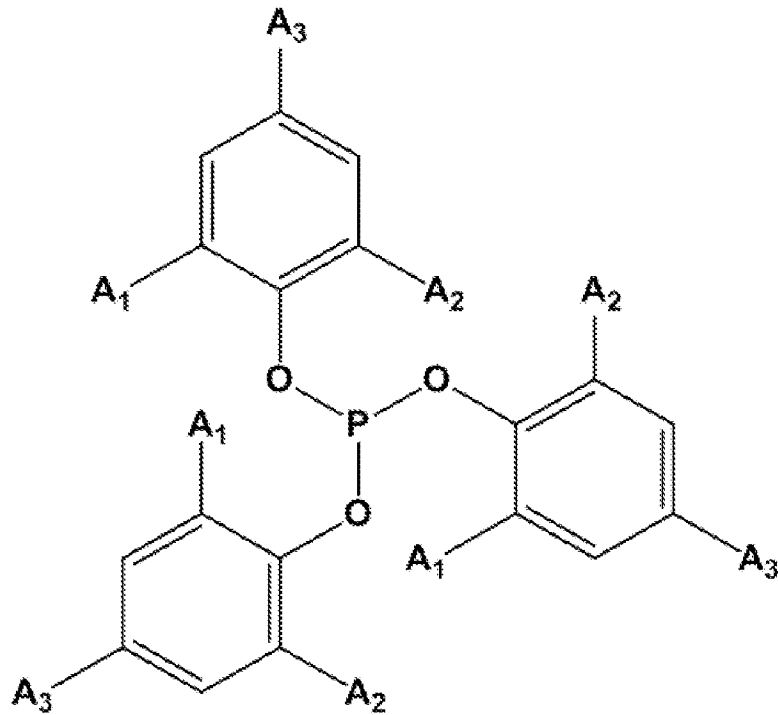
15

14. Pneumatique selon la revendication 13, dans lequel A_1' représente un groupe méthylène ou éthylène ; A_2 et A_3 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou ter-butyle ; A_5 représente un groupe alkyle linéaire en C_1-C_4 .

20 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel Z représente un atome de phosphore.

16. Pneumatique selon la revendication 15, dans lequel, le dérivé phénolique de formule (II) est un composé de formule général (IIId)

25



17. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel le
taux du dérivé phénolique de formule (II) est compris dans un domaine allant de 0,5 à
5 5 pce, de préférence de 1 à 4 pce.
18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le
peroxyde dans la composition est un peroxyde organique.
- 10 19. Pneumatique selon la revendication 18, dans lequel le peroxyde organique est
choisi dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyl, les peroxydes d'aryl ou de
diaryl, le peroxyde de diacetyl, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le
peroxyde de ditertbutyl, le peroxyde de tertbutylcumyl, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-
dimethylhexane, et leurs mélanges.
- 15 20. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel la
quantité de peroxyde dans la composition est inférieure ou égale à 3 pce.
- 20 21. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel la
quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,1
à 3 pce, de préférence de 0,2 à 2,5 pce.

22. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le rapport du taux de peroxyde sur le taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris entre 0,01 et 0,09 ; de préférence entre 0,03 et 0,09 et plus préférentiellement entre 0,05 et 0,08.

5

23. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel l'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.

10

24. Pneumatique selon la revendication 23, dans lequel l'élastomère diénique comprend majoritairement au moins un élastomère isoprénique.

15

25. Pneumatique selon la revendication 24, dans lequel l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et les mélanges de ces élastomères.

20

26. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, ladite composition ne comprenant pas de charge renforçante ou en comprenant moins de 65 pce, la charge renforçante étant majoritairement constituée de noir de carbone.

25

27. Pneumatique selon la revendication 26, dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 60 pce, de préférence de 10 à 50 pce.

28. Pneumatique selon la revendication 26 ou 27, dans lequel la charge renforçante comprend en outre de la silice.

30

29. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 26 à 28, dans lequel le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est inférieur ou égal à 4.

35

30. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, dans lequel le rapport du taux de charge et du taux de dérivé de diacrylate de zinc est compris dans un domaine allant de 0,15 à 3 ; de préférence de 1,5 à 3.

31. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans lequel l'oxyde métallique est un oxyde de zinc.
32. Composition de caoutchouc selon la revendication 31, dans lequel le taux
5 d'oxyde métallique est supérieur à 5 pce.
33. Composition de caoutchouc selon la revendication 31 ou 32, dans lequel le taux d'oxyde métallique est compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce, de préférence de 7 à 15 pce.
- 10 34. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, dans lequel la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,5 pce.
- 15 35. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dans lequel la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,3 pce et de préférence moins de 0,1 pce.
- 20 36. Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 35 est présente dans au moins une couche interne dudit pneumatique.
- 25 37. Pneumatique selon la revendication 36, dans lequel la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordure, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B60C1/00 C08K5/098 C08K5/101 C08K5/14
 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 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	WO 2016/139285 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 9 September 2016 (2016-09-09) the whole document	1-37
A	FR 3 012 147 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 April 2015 (2015-04-24) the whole document	1-27

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 6 March 2018	Date of mailing of the international search report 13/03/2018
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053540

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2016139285	A1	09-09-2016	CN 107660223 A	02-02-2018
			EP 3265325 A1	10-01-2018
			FR 3033329 A1	09-09-2016
			US 2018050566 A1	22-02-2018
			WO 2016139285 A1	09-09-2016

FR 3012147	A1	24-04-2015	CN 105658718 A	08-06-2016
			EP 3060604 A1	31-08-2016
			FR 3012147 A1	24-04-2015
			JP 2016540842 A	28-12-2016
			US 2016243896 A1	25-08-2016
			WO 2015059167 A1	30-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053540

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K5/098 C08K5/101 C08K5/14 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 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	WO 2016/139285 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 9 septembre 2016 (2016-09-09) le document en entier -----	1-37
A	FR 3 012 147 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 avril 2015 (2015-04-24) le document en entier -----	1-27
<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 6 mars 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/03/2018
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 Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053540

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016139285	A1	09-09-2016	CN 107660223 A	02-02-2018
			EP 3265325 A1	10-01-2018
			FR 3033329 A1	09-09-2016
			US 2018050566 A1	22-02-2018
			WO 2016139285 A1	09-09-2016

FR 3012147	A1	24-04-2015	CN 105658718 A	08-06-2016
			EP 3060604 A1	31-08-2016
			FR 3012147 A1	24-04-2015
			JP 2016540842 A	28-12-2016
			US 2016243896 A1	25-08-2016
			WO 2015059167 A1	30-04-2015
