



(43) Date de la publication internationale
4 septembre 2014 (04.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/131672 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) **C08L 7/00** (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01) **C08L 9/00** (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/053229

(22) Date de dépôt international :
19 février 2014 (19.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1351790 28 février 2013 (28.02.2013) FR

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

(72) Inventeurs : **XUE, Boyong**; NIHON MICHELIN TIRE CO, LTD Patent Group, Shinjuku Park Tower 13F, 3-7-1, Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1073 (JP). **VOGE, Bozena**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-

Ferrand Cedex 9 (FR). **PAGANO, Salvatore**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/LADOUX, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

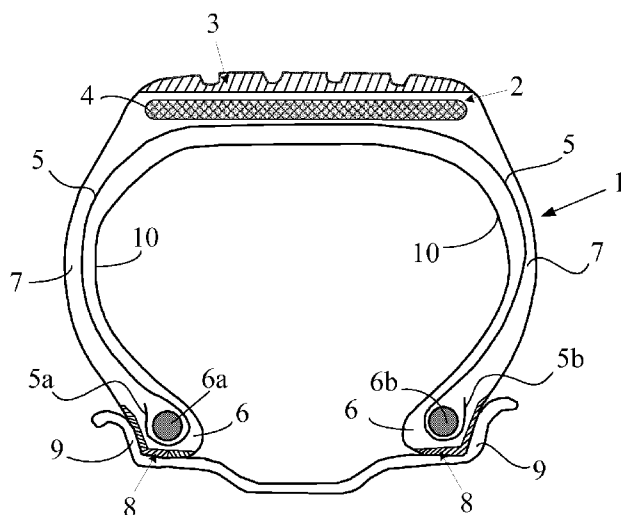
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : TYRE, THE BEADS OF WHICH ARE PROVIDED WITH A PROTECTIVE COMPOUND THAT REDUCES ROAD NOISE

(54) Titre : BANDAGE DONT LES BOURRELETS SONT POURVUS D'UN MELANGE DE PROTECTION REDUISANT LES BRUITS DE ROULAGE

Fig. 1



(57) Abstract : Motor vehicle tyre (1) comprising at least: a crown (2) comprising at least a tread (3), a crown reinforcement or belt (4) arranged circumferentially between the tread (3) and a carcass reinforcement (5); two beads (6), two sidewalls (7) connecting the beads (6) to the tread (3), the carcass reinforcement (5) running through the two sidewalls (7) and being anchored in each bead (6); the two beads (6) containing a layer of rubber composition (8) referred to as the "bead cushioning compound" which is intended to come into contact with a rim (9) on which the tyre is intended to be mounted, characterized in that this bead cushioning compound (8), able to reduce road noise, contains at least: 70 to 100 phr of butyl rubber; optionally 0 to 30 phr of another diene elastomer, - over 50 phr of a reinforcing filler; - over 30 phr of a hydrocarbon-containing plasticising resin with a glass transition temperature in excess of 20°C.

(57) Abrégé : Bandage (1) pour véhicule automobile, comportant au moins : un sommet (2) comportant au moins une bande de roulement (3), une armature

[Suite sur la page suivante]



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, **Publiée :**

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).

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

de sommet ou ceinture (4) disposée circonférentiellement entre la bande de roulement (3) et une armature de carcasse (5); deux bourrelets (6), deux flancs (7) reliant les bourrelets (6) à la bande de roulement (3), l'armature de carcasse (5) passant dans les deux flancs (7) et étant ancrée dans chaque bourrelet (6); les deux bourrelets (6) comprenant une couche de composition de caoutchouc (8) dite « mélange protecteur de bourrelet » destinée à entrer au contact d'une jante (9) sur laquelle est prévu d'être monté le bandage, caractérisé en ce que ce mélange protecteur de bourrelet (8), apte à réduire les bruits de roulage, comporte au moins : 70 à 100 pce de caoutchouc butyl; optionnellement 0 à 30 pce d'un autre élastomère diénique; - plus de 50 pce d'une charge renforçante; - plus de 30 pce d'une résine plastifiante hydrocarbonée ayant une température de transition vitreuse qui est supérieure à 20°C.

**BANDAGE DONT LES BOURRELETS SONT POURVUS
D'UN MÉLANGE DE PROTECTION RÉDUISANT LES BRUITS DE ROULAGE**

5 1. DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention est relative aux bandages, pneumatiques ou non pneumatiques, pour véhicules automobiles et aux architectures des zones bourrelet de ces bandages, ainsi qu'aux compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de tels bandages.

10

Elle est plus particulièrement relative aux compositions caoutchouteuses utilisées dans les bourrelets et susceptibles de réduire le bruit émis par ces bandages au cours du roulage de ces véhicules automobiles.

15

2. ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Il est connu que le bruit émis par un bandage en roulage a pour origine entre autres les vibrations de sa structure consécutives au contact du bandage avec les irrégularités de la chaussée, provoquant également une génération d'ondes acoustiques diverses. Le tout se manifeste finalement sous forme de bruit, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du véhicule. L'amplitude des ces différentes manifestations est tributaire des modes de vibrations propres du bandage mais également de la nature du revêtement sur lequel le véhicule se déplace. La gamme de fréquences correspondant au bruit généré par les bandages s'étend typiquement de 20 à 4 000 Hz environ.

25

En ce qui concerne le bruit perçu à l'intérieur du véhicule, deux modes de propagation du son coexistent :

- 30 - les vibrations sont transmises par le centre roue, le système de suspension, la transmission pour finalement générer du bruit dans l'habitacle ; on parle alors de transmission par voie solidienne, généralement dominante pour les basses fréquences du spectre (jusqu'à environ 400 Hz) ;
- 35 - les ondes acoustiques émises par le bandage sont directement propagées par voie aérienne à l'intérieur du véhicule, ce dernier faisant office de filtre ; on parle alors de transmission par voie aérienne, qui domine généralement dans les hautes fréquences (environ 600 Hz et au delà).

Le bruit dit "*road noise*" fait plutôt référence au niveau global perçu dans le véhicule et dans une gamme de fréquence allant jusqu'à 2000 Hz. Le bruit dit "de cavité" ("*cavity noise*") fait référence à la gêne due à la résonance de la cavité de gonflage de l'enveloppe du bandage.

5 En ce qui concerne le bruit émis à l'extérieur du véhicule, sont pertinentes les diverses interactions entre le bandage et le revêtement routier, le bandage et l'air, qui vont occasionner une gêne auprès des riverains du véhicule lorsque ce dernier roule sur une chaussée. On distingue également dans ce cas plusieurs sources de bruit telles que le bruit dit "d'indentation" du à l'impact des rugosités de la route dans l'aire de contact, le bruit dit "de friction" essentiellement généré en sortie de l'aire de contact, le bruit dit "de sculpture" du à 10 l'arrangement des éléments de sculpture et à la résonance dans les différents sillons. La gamme de fréquences concernées par ces bruits extérieurs correspond ici typiquement à une plage allant de 300 à 3 000 Hz environ.

15

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches une composition de caoutchouc spécifique qui, utilisée comme mélange protecteur de bourrelet, possède des propriétés de 20 barrière au son améliorées dans une plage de fréquence située entre 80 et 800 Hz, et qui est donc susceptible de contribuer à réduire les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage des bandages.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un bandage pour véhicule 25 automobile, comportant :

- un sommet (2) comportant au moins une bande de roulement (3), une armature de sommet ou ceinture (4) disposée circonférentiellement entre la bande de roulement (3) et une armature de carcasse (5) ;
- 30 - deux bourrelets (6), deux flancs (7) reliant les bourrelets (6) à la bande de roulement (3), l'armature de carcasse (5) passant dans les deux flancs (7) et étant ancrée dans chaque bourrelet (6) ;
- les deux bourrelets (6) comprenant une couche de composition de caoutchouc (8) dite « mélange protecteur bourrelet » destinée à entrer au contact d'une jante (9) sur 35 laquelle est prévu d'être monté le bandage,

caractérisé en ce que ce mélange protecteur bourrelet (8) comporte au moins :

- 70 à 100 pce de caoutchouc butyl ;
- 40 - optionnellement 0 à 30 pce d'un autre élastomère diénique ;

- plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
- plus de 30 pce d'une résine plastifiante hydrocarbonée ayant une température de transition vitreuse (Tg) qui est supérieure à 20°C.

5 Les bandages de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, incluant les véhicules 4x4 (à quatre roues motrices) et véhicules SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), des véhicules deux roues (notamment motos) comme des véhicules industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "Poids-lourd" (i.e., métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques, véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil).

L'invention concerne les bandages ci-dessus tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

15 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 et 2 relatives à ces exemples qui schématisent, en coupe radiale, un exemple de bandage conforme à l'invention.

20 4. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

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

25 L'abréviation "pce" (usuellement "*phr*" en anglais) signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (ou indistinctement caoutchouc, les deux termes étant considérés ici comme synonymes), du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents.

30 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).

35 Le bandage de l'invention a donc pour caractéristique essentielle de comporter deux bourrelets ou talons (*beads*) dont au moins la surface de contact avec la jante sur laquelle est susceptible d'être monté ce bandage, est formée par une couche de composition de caoutchouc dite « mélange protecteur bourrelet » (*bead protector mix*) ou « mélange de protection bourrelet », de composition spécifique, qui comporte au moins :

- 40 - 70 à 100 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) caoutchouc butyl ;

- optionnellement 0 à 30 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) autre élastomère diénique, différent d'un caoutchouc butyl ;
- plus de 50 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) charge renforçante ;
- 5 - plus de 30 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) résine plastifiante hydrocarbonée ayant une Tg supérieure à 20°C.

Cette formulation spécifique est décrite en détail ci-après.

10 4.1. Caoutchouc butyl

Par élastomère (ou "caoutchouc", les deux étant considérés comme synonymes) du type "diénique", doit être compris, de manière connue, un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (i.e., de monomères porteurs de
15 deux doubles liaisons carbone-carbone, qu'elles soient conjuguées ou non).

Le mélange protecteur de bourrelet selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter, à titre d'élastomère diénique, de 70 à 100 pce de caoutchouc butyl. Ce caoutchouc butyl peut être utilisé seul ou en association avec un ou plusieurs autre(s) élastomère(s)
20 diénique(s).

Par caoutchouc butyl, on entend de manière connue un copolymère d'isobutylène et d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, de préférence chlorées (CIIR) ou bromées (BIIR), de ce type de copolymère.

25 Un mode de réalisation préféré de l'invention consiste à utiliser de 80 à 100 pce, en particulier de 90 à 100 pce de caoutchouc butyl, le complément optionnel (de 0 à 20 pce, en particulier de 0 à 10 pce) étant constitué par au moins un autre élastomère diénique, différent d'un caoutchouc butyl, plus préférentiellement par un autre élastomère diénique choisi dans le
30 groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères styrène-butadiène et leurs mélanges.

Ce dernier est préférentiellement choisi dans le groupe des élastomères diéniques constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les
35 copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (autres que butyl) et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont par exemple 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) et les mélanges de tels copolymères.

On associe de préférence au caoutchouc butyl un élastomère isoprénique, c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène (par définition autres que butyl) ou un mélange de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères 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%. Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'autre élastomère diénique peut être aussi un élastomère SBR.

4.2. Charge renforçante

Le mélange protecteur de bourrelet peut comporter tout type de charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de bandages, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Elle consiste préférentiellement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante (en particulier de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone) est compris entre 50 et 150 pce. Une teneur supérieure à 50 pce, de préférence supérieure à 60 pce, est favorable à une bonne tenue mécanique ; au-delà de 150 pce, il existe un risque de rigidité excessive de la couche de caoutchouc et d'augmentation de l'hystérèse. Pour ces raisons, le taux de charge renforçante est plus préférentiellement compris entre 50 et 120 pce, en particulier de 70 à 100 pce.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les bandages ou leurs zones bourrelet (noirs dits de grade pneumatique), comme par exemple des noirs de carbone renforçants des séries (grades ASTM) 100, 200, 300, ou plus préférentiellement des noirs de séries supérieures, en particulier 500, 600, 700 ou 800 (comme par exemple les noirs N550, N683, N774). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le mélange protecteur bourrelet comporte entre 50 et 100 pce de noir de carbone, en particulier d'un noir de carbone choisi dans le groupe constitué par les noirs de série (ASTM) 500, 600, 700, 800 et leurs mélanges.

- 5 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 parfois 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, en
10 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.

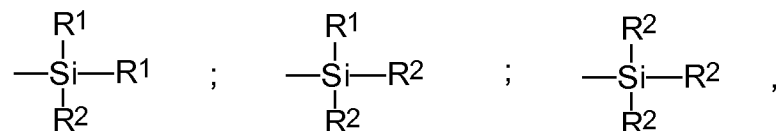
- Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice
15 renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET 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 $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 20 Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière 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.

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

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

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



dans lesquelles:

- 5 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence un
- 10 groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus,

15 notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

20 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silyl-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le

25 disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silylpropyl, plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

30 Dans le mélange protecteur bourrelet, lorsqu'il est renforcé par une charge inorganique telle que silice, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 12 pce.

35 4.3. Résine plastifiante hydrocarbonée

Le mélange protecteur bourrelet comporte aussi, à titre de plastifiant solide (à 23°C), une résine plastifiante hydrocarbonée dont la Tg est supérieure à 20°C.

Les résines hydrocarbonées (on rappelle que l'appellation "résine" est réservée par définition à un composé solide à 23°C) sont des polymères bien connus de l'homme du métier, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. 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, aromatiques, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques, hydrogénées ou non. 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). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

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"*), température à laquelle le produit, par exemple sous forme de poudre, s'agglutine ; cette donnée tend à remplacer le point de fusion, assez mal défini, des résines en général. La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 40 à 60°C à la valeur de Tg.

De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 30°C (plus préférentiellement comprise entre 40 et 100°C) ;
- un point de ramollissement supérieur à 70°C, en particulier entre 80°C et 150°C ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol (plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol) ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

La Tg de la résine est mesurée par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418. 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) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série

("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ; détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe 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.

Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont plus préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, 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, les résines de copolymère coupe C9/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, 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 C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinyle-aromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Toutes les résines ci-dessus sont bien connues 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" ou par Kolon sous dénomination "Hikorez" pour ce qui concerne les résines coupe C₅/ styrène ou résines coupe C₅/ coupe C₉, ou encore par la société ExxonMobil sous dénomination "Escorez" (mélanges de résines aromatiques et/ou aliphatiques).

Le taux de résine hydrocarbonée dans le mélange protecteur de bourrelet est préférentiellement compris entre 30 et 100 pce, plus préférentiellement entre 35 et 70 pce.

4.4. Additifs divers

5

Le mélange protecteur de bourrelet peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandages, comme par exemple des agents de protection tels que anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des huiles plastifiantes, que ces dernières soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement aromatiques ou non aromatiques, par exemple des huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, des huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), DAE (*Distillate Aromatic Extracts*), TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*), SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), des huiles minérales, végétales, des plastifiants éthers, esters, phosphates, sulfonates, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs ou donneurs de méthylène tels que hexaméthylènetétramine ou hexaméthoxyméthylmélamine, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

20

Le mélange protecteur de bourrelet peut également contenir des activateurs de couplage lorsque qu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique lorsqu'une charge inorganique est utilisée, 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 processabilité à l'état cru ; ces agents sont par exemple des hydroxysilanes ou des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

25

30

4.5. Fabrication des compositions

Les compositions de caoutchouc formant le mélange protecteur bourrelet sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant par exemple deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

40

A titre d'exemple, la première 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, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, 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.

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 5 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 8 pce.

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

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable directement comme mélange protecteur de bourrelet.

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

De préférence, le mélange protecteur de bourrelet présente, à l'état vulcanisé (i.e., après cuisson) une dureté Shore A comprise entre 30 et 60 ; son module sécant en extension (noté E10) est de préférence compris entre 2 et 20 MPa, de préférence entre 4 et 15 MPa. La dureté Shore A est mesurée à 23°C selon la norme ASTM D2240-1986. Le module sécant en extension (E10) est le module en traction mesuré à 23°C en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation) à 10% d'allongement (selon ASTM D412-1998 ; éprouvette "C"), ce module étant le module sécant "vrai" c'est-à-dire ramené à la section réelle de l'éprouvette (conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ASTM D1349-1999).

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La composition de caoutchouc précédemment décrite est donc utilisée, dans les bourrelets du bandage de l'invention, comme mélange de protection entre d'une part la jante sur laquelle est destiné à être monté le bandage de l'invention, et d'autre part le reste du bourrelet, agissant comme un élément de filtrage des bruits de roulage.

La figure 1 annexée représente en coupe radiale, de manière très schématique (notamment sans respect d'une échelle spécifique), un exemple de bandage pneumatique pour véhicule automobile à armature de carcasse radiale, conforme à l'invention.

Sur cette figure, le bandage pneumatique (1) schématisé comporte un sommet (2) surmonté d'une bande de roulement (3) (pour simplifier, comportant une sculpture très simple), deux bourrelets inextensibles (6) dans lesquels est ancrée une armature de carcasse (5). Le sommet (2), réuni auxdits bourrelets (6) par deux flancs (7), est de manière connue en soi renforcé par une armature de sommet ou "ceinture" (4) au moins en partie textile et/ou métallique et radialement externe par rapport à l'armature de carcasse (5).

Plus précisément, une ceinture de bandage est généralement constituée d'au moins deux nappes de ceinture superposées, dites parfois nappes "de travail" ou nappes "croisées", dont les éléments de renforcement ou "renforts" sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres à l'intérieur d'une nappe, mais croisés d'une nappe à l'autre, c'est-à-dire inclinés, symétriquement ou non, par rapport au plan circonférentiel médian, d'un angle qui est généralement compris entre 10° et 45° selon le type de bandage considéré. Chacune de ces deux nappes croisées est constituée d'une matrice de caoutchouc dite parfois "gomme de calandrage" enrobant les renforts. Dans la ceinture, les nappes croisées peuvent être complétées par diverses autres nappes comportant des renforts ; on citera en particulier des nappes dites "de protection" chargées de protéger le reste de la ceinture des agressions externes, des perforations, ou encore des nappes dites "de frettage" comportant des renforts

orientés sensiblement selon la direction circonférentielle (nappes dites "à zéro degré"), qu'elles soient radialement externes ou internes par rapport aux nappes croisées.

5 Pour le renforcement des ceintures ci-dessus, en particulier de leurs nappes croisées, nappes de protection ou nappes de fretage, on utilise généralement des renforts sous forme de câbles d'acier ("*steel cords*") ou des câblés textiles ("*textile cords*") constitués de fils fins assemblés entre eux par câblage ou retordage.

10 L'armature de carcasse (5) est ici ancrée dans chaque bourrelet (6) par enroulement autour de deux tringles (6a, 6b), le retournement (5a, 5b) de cette armature (5) étant par exemple disposé vers l'extérieur du bandage (1) qui est ici représenté monté sur sa jante (9). L'armature de carcasse (5) est constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles textiles radiaux, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec
15 le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du bandage qui est situé à mi-distance des deux bourrelets (6) et passe par le milieu de l'armature de sommet (4). Bien entendu, ce bandage (1) comporte en outre de manière connue une couche (10) de caoutchouc intérieure (communément appelée "gomme intérieure" ou "*inner liner*") qui définit la face radialement interne du bandage et qui est destinée à protéger la nappe de carcasse de la
20 diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au bandage.

La figure 2 annexée reproduit simplement en l'agrandissant une zone bourrelet (6) de cet exemple de bandage (1) selon l'invention, dont au moins la surface de contact avec la jante (9) est donc constituée par le mélange protecteur de bourrelet (8) décrit en détail précédemment.

25 Grâce à sa formulation spécifique, ce mélange protecteur de bourrelet est susceptible de contribuer à réduire notablement les bruits émis tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules lors du roulage des bandages, comme démontré dans les essais qui suivent.

30 5.1. Fabrication des compositions

Pour les besoins de ces essais, trois compositions de caoutchouc (notées C-0, C-1 et C-2) ont été préparées dont la formulation est donnée dans le tableau 1 (taux des différents produits exprimé en pce).

35 La composition C-0 est la composition témoin, il s'agit d'une composition conventionnelle pour mélange protecteur de bourrelet ; elle ne comporte pas de caoutchouc butyl ni de résine plastifiante hydrocarbonée.

Les compositions C-1 et C-2 sont conformes à l'invention, elles comportent essentiellement d'une part un caoutchouc butyl (75 ou 95 pce), d'autre part un autre élastomère diénique (NR, respectivement 25 et 5 pce), plus de 50 pce d'une charge renforçante (noir de carbone, respectivement 65 et 90 pce), enfin plus de 30 pce d'une résine plastifiante hydrocarbonée (respectivement 40 et 50 pce) ayant une Tg supérieure à 20°C (respectivement environ 45°C et 52°C). Leur dureté Shore A est comprise entre 40 et 45, leur module E10 est compris entre 4 et 15 MPa.

Pour la fabrication de ces compositions, on a procédé de la manière suivante: on a introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve était d'environ 60°C, successivement la charge renforçante, les élastomères, la résine plastifiante pour les compositions C-1 et C-2, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation et de l'agent d'expansion ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape d'environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 150°C. On a récupéré le mélange ainsi obtenu, on l'a refroidi à 50°C environ puis on a incorporé le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes. Pour les compositions C-1 et C-2 comportant le caoutchouc butyl, du type non halogéné, un deuxième accélérateur (ultra-accélérateur) de vulcanisation a été nécessaire simplement pour accélérer la vulcanisation.

Les compositions C-0, C-1 et C-2 ainsi préparées ont été ensuite extrudées sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisé comme mélange protecteur de bourrelet (8) conformément à la représentation schématique des figures 1 et 2.

5.2. Tests en bandages

Pour caractériser ensuite les propriétés de réduction du bruit des bandages, on a conduit un test de roulage dans lequel on a évalué le niveau sonore émis par les bandages en mesurant le niveau de pression acoustique, lors d'un roulage du véhicule à une vitesse de 60 km/h, grâce à plusieurs microphones disposés à l'intérieur du véhicule ("*road noise*"). Le véhicule utilisé était un véhicule de marque « Subaru » (modèle « R1 ») ; le revêtement de la chaussée utilisée pour ce test correspond à un asphalte semi rugueux ; lors du passage dans l'aire de mesure, l'enregistrement de la pression acoustique est déclenché.

Les résultats du tableau 2 expriment les différences de niveau sonore enregistré entre les bandages selon l'invention notés P-1 et P-2 (avec respectivement les compositions C-1 et C-2) par rapport aux bandages témoins notés P-0 (avec composition C-0), dans un domaine de fréquences de 80 à 800 Hz. Ces différences sont exprimées en énergie acoustique (dB(A)) qui correspond à l'intégration de la pression acoustique en fonction de la fréquence sur les

domaines de fréquences considérés, une valeur négative indiquant une réduction du bruit par rapport à la référence (composition C-0).

- 5 A la lecture du tableau 2, on constate qu'une réduction de bruit de 0,3 à 0,5 dB(A), donc tout à fait significative pour l'homme du métier, est obtenue grâce à la formulation spécifique des deux mélanges protecteurs bourrelet selon l'invention ; on note en particulier que le meilleur résultat est obtenu avec le taux le plus élevé de résine plastifiante.

5

Tableau 1

Composition N°:	C-0	C-1	C-2
BR (1)	65	-	-
NR (2)	35	25	5
IIR (3)	-	75	95
noir de carbone (4)	65	90	65
résine plastifiante (5)	-	50	-
résine plastifiante (6)	-	-	40
ZnO	3.5	3.5	3.5
acide stéarique	1.2	1.2	1.2
soufre	1.2	1.2	1.2
accélérateur (7)	1.0	1.0	1.0
accélérateur (8)	-	1.0	1.0

- (1) caoutchouc polybutadiène avec 0,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 97% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
- (2) caoutchouc naturel (peptisé) ;
- (3) caoutchouc butyl non halogéné (Tg = -65°C) ;
- (4) grade ASTM N774 (société Cabot) ;
- (5) résine aliphatique modifiée aromatique (« Escorez 2173 » ; ExxonMobil) ;
- (6) résine cycloaliphatique modifiée aromatique (« Escorez 5600 » ; ExxonMobil) ;
- (7) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
- (8) disulfure de tétrabenzylthiurame (« Perkacit TBzTD » ; Flexsys).

10

15

20

Tableau 2

Bandages N°:	P-0	P-1	P-2
dB(A)*	-	-0.5	-0.3

(*) Différence de bruit entre les bandages selon l'invention (P-1 et P-2) et les bandages témoins (P-0), à l'intérieur du véhicule.

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Bandage (1) pour véhicule automobile, comportant au moins :
- un sommet (2) comportant au moins une bande de roulement (3), une armature de
sommet ou ceinture (4) disposée circonférentiellement entre la bande de roulement
(3) et une armature de carcasse (5) ;
 - 10 - deux bourrelets (6), deux flancs (7) reliant les bourrelets (6) à la bande de roulement
(3), l'armature de carcasse (5) passant dans les deux flancs (7) et étant ancrée dans
chaque bourrelet (6) ;
 - les deux bourrelets (6) comprenant une couche de composition de caoutchouc (8)
dite « mélange protecteur de bourrelet » destinée à entrer au contact d'une jante (9)
15 sur laquelle est prévu d'être monté le bandage,
- caractérisé en ce que ce mélange protecteur de bourrelet (8) comporte au moins (pce
signifiant parties en poids pour cent parties d'élastomère ou caoutchouc) :
- 20 - 70 à 100 pce de caoutchouc butyl ;
 - optionnellement 0 à 30 pce d'un autre élastomère diénique ;
 - plus de 50 pce d'une charge renforçante ;
 - plus de 30 pce d'une résine plastifiante hydrocarbonée ayant une température de
transition vitreuse (Tg) qui est supérieure à 20°C.
 - 25
- 2.** Bandage selon la revendication 1, dans lequel le mélange protecteur de bourrelet
comporte 80 à 100 pce du caoutchouc butyl et 0 à 20 pce de l'autre élastomère diénique
optionnel.
- 30 **3.** Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel l'autre élastomère
diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de
synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les
mélanges de ces élastomères.
- 35 **4.** Bandage selon la revendication 3, dans lequel l'autre élastomère diénique est choisi dans
le groupe constitué par le caoutchouc naturel, , les polyisoprènes de synthèse, les copolymères
styrène-butadiène et leurs mélanges.

5. Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le taux de charge renforçante dans le mélange de protection bourrelet est compris entre 50 et 150 pce, de préférence entre 50 et 120 pce.

5 **6.** Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le taux de résine plastifiante hydrocarbonée est compris entre 30 et 100 pce, de préférence entre 35 et 70 pce.

7. Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la Tg de la résine plastifiante hydrocarbonée est supérieure à 30°C, de préférence comprise entre 40 et 100 °C.

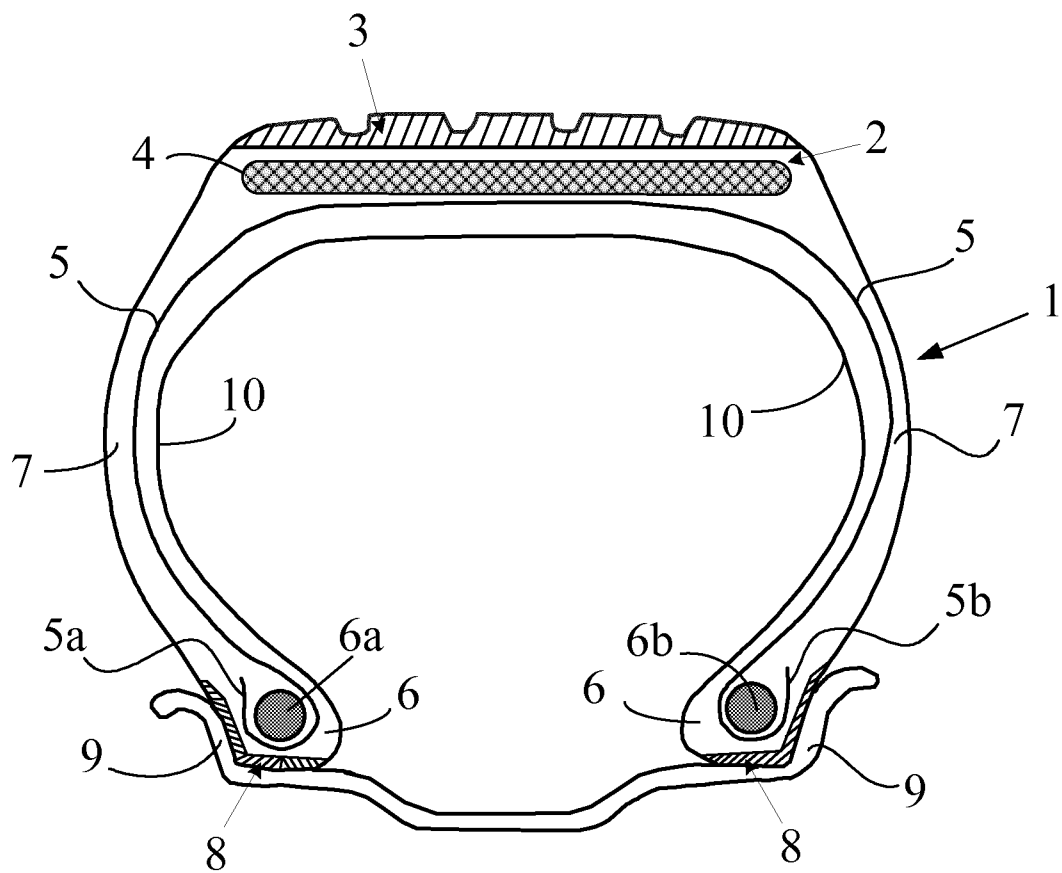
10

8. Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la charge renforçante comporte de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone.

15 **9.** Bandage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, le mélange protecteur de bourrelet comportant entre 50 et 100 pce de noir de carbone.

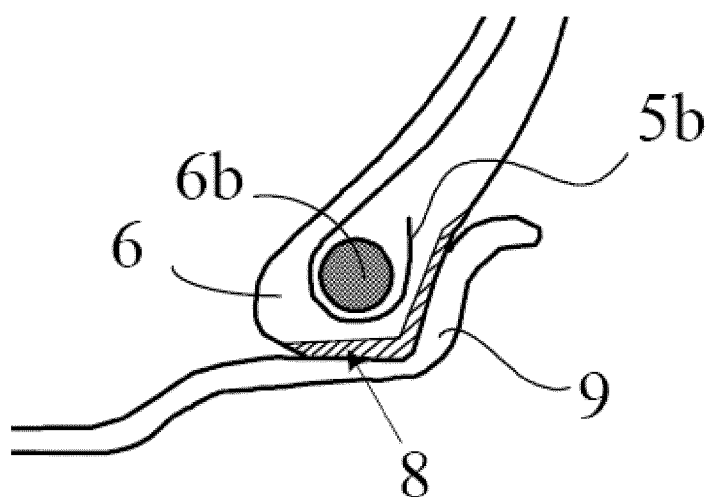
10. Bandage selon les revendications 8 ou 9, le noir de carbone étant choisi dans le groupe constitué par les noirs de carbone de série (ASTM) 500, 600, 700, 800 et leurs mélanges.

20

1/2**Fig. 1**

2/2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L23/22 C08L23/28
ADD. C08L7/00 C08L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 916 449 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 November 2008 (2008-11-28) claims 1-10, 20-22,36; examples 1-2 -----	1-10
A	WO 2012/010667 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RIOU ALINE [FR]; JOSE) 26 January 2012 (2012-01-26) page 27 - page 31; claims 1-6, 19-25; examples A-C -----	1-10
A	EP 2 562 009 A2 (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 27 February 2013 (2013-02-27) paragraph [0008]; claims 1,7; examples 1-3; tables 1-4 ----- -/-	1-10



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

5 March 2014

Date of mailing of the international search report

31/03/2014

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

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/053229

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/157514 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; PAGANO SALVATORE [JP]) 22 December 2011 (2011-12-22) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053229

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2916449	A1	28-11-2008	CA 2687977 A1 04-12-2008
			CN 101687437 A 31-03-2010
			EA 200971097 A1 30-06-2010
			EP 2162298 A1 17-03-2010
			FR 2916449 A1 28-11-2008
			JP 2010528163 A 19-08-2010
			KR 20100017921 A 16-02-2010
			US 2010227968 A1 09-09-2010
			WO 2008145314 A1 04-12-2008
WO 2012010667	A1	26-01-2012	EP 2596061 A1 29-05-2013
			FR 2963014 A1 27-01-2012
			WO 2012010667 A1 26-01-2012
EP 2562009	A2	27-02-2013	CN 102950974 A 06-03-2013
			EP 2562009 A2 27-02-2013
			JP 2013043643 A 04-03-2013
			KR 20130022893 A 07-03-2013
			US 2013048180 A1 28-02-2013
WO 2011157514	A1	22-12-2011	EP 2582746 A1 24-04-2013
			FR 2961516 A1 23-12-2011
			JP 2013531714 A 08-08-2013
			US 2013133805 A1 30-05-2013
			WO 2011157514 A1 22-12-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/053229

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L23/22 C08L23/28 ADD. C08L7/00 C08L9/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 916 449 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 novembre 2008 (2008-11-28) revendications 1-10, 20-22,36; exemples 1-2 -----	1-10
A	WO 2012/010667 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; RIOU ALINE [FR]; JOSE) 26 janvier 2012 (2012-01-26) page 27 - page 31; revendications 1-6, 19-25; exemples A-C -----	1-10
A	EP 2 562 009 A2 (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 27 février 2013 (2013-02-27) alinéa [0008]; revendications 1,7; exemples 1-3; tableaux 1-4 ----- -/-	1-10
☒ 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 5 mars 2014	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/03/2014	
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 Höfler, Thomas	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2011/157514 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; PAGANO SALVATORE [JP]) 22 décembre 2011 (2011-12-22) le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/053229

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2916449	A1	28-11-2008	CA 2687977 A1	04-12-2008
			CN 101687437 A	31-03-2010
			EA 200971097 A1	30-06-2010
			EP 2162298 A1	17-03-2010
			FR 2916449 A1	28-11-2008
			JP 2010528163 A	19-08-2010
			KR 20100017921 A	16-02-2010
			US 2010227968 A1	09-09-2010
			WO 2008145314 A1	04-12-2008

WO 2012010667	A1	26-01-2012	EP 2596061 A1	29-05-2013
			FR 2963014 A1	27-01-2012
			WO 2012010667 A1	26-01-2012

EP 2562009	A2	27-02-2013	CN 102950974 A	06-03-2013
			EP 2562009 A2	27-02-2013
			JP 2013043643 A	04-03-2013
			KR 20130022893 A	07-03-2013
			US 2013048180 A1	28-02-2013

WO 2011157514	A1	22-12-2011	EP 2582746 A1	24-04-2013
			FR 2961516 A1	23-12-2011
			JP 2013531714 A	08-08-2013
			US 2013133805 A1	30-05-2013
			WO 2011157514 A1	22-12-2011
