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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
10 mai 2012 (10.05.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/059234 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2011/005554

(22) Date de dépôt international :
3 novembre 2011 (03.11.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10 04311 3 novembre 2010 (03.11.2010) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **DOW CORNING CORPORATION** [US/US]; 2200 West Salzburg Road, Auburn, MI 48611 (US).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **GUY, Laurent** [FR/FR]; 25 Chemin des Iles, F-69140 Rillieux La Pape (FR).

(74) Mandataires : **DELENNE, Marc** et al.; Rhodia Operations, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) **Title** : USE OF SILICA HAVING SPECIFIC PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND/OR PORE DISTRIBUTION AND OF 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE IN AN ISOPRENE ELASTOMER COMPOSITION

(54) **Titre** : UTILISATION D'UNE SILICE A DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET/OU REPARTITION POREUSE PARTICULIERES ET DE 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE DANS UNE COMPOSITION D'ELASTOMERE(S) ISOPRENIQUE(S)

(57) **Abstract** : The invention relates to the combined use, in an elastomer composition including an isoprene elastomer, of highly structured silica as an inorganic reinforcing filler, and of 3-acryloxy-propyltriethoxysilane as an agent for binding the inorganic filler and elastomer together, wherein said silica has a CTAB specific surface area of between 40 and 525 m^2/g, a BET specific surface area of between 45 and 550 m^2/g, an object size distribution width Ld ((d84 - d16)/d50) of at least 0.91, and a pore volume distribution such that the ratio of $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ is at least 0.66. The invention also relates to the resulting elastomer compositions, and to the articles manufactured from said compositions.

(57) **Abrégé** : L'invention est relative à l'utilisation conjointe, dans une composition d'élastomère(s) comprenant un élastomère isoprénique, d'une silice hautement structurée, comme charge inorganique renforçante, et de 3-acryloxy- propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère, ladite silice possédant une surface spécifique CTAB entre 40 et 525 m^2/g, une surface spécifique BET entre 45 et 550 m^2/g, une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets d'au moins 0,91 et une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66. Elle concerne également les compositions d'élastomère(s) obtenues et les articles fabriqués à partir desdites compositions.

WO 2012/059234 A1

UTILISATION D'UNE SILICE A DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET/OU REPARTITION POREUSE PARTICULIERES ET DE 3-ACRYLOXY-PROPYLTRIETHOXYSILANE DANS UNE COMPOSITION D'ELASTOMERE(S) ISOPRENIQUE(S)

L'invention concerne l'utilisation conjointe, dans des compositions d'élastomère(s) comprenant un élastomère isoprénique, tel que le caoutchouc naturel, d'une charge inorganique renforçante particulière et d'un agent de couplage charge inorganique - élastomère particulier.

Elle est également relative aux compositions d'élastomères correspondantes et aux articles, notamment des pneumatiques, comprenant de telles compositions.

Il est connu que les articles en élastomère(s) sont généralement soumis à des contraintes variées, par exemple telles qu'une variation de température, une variation de sollicitation de fréquence importante en régime dynamique, une contrainte statique importante et/ou une fatigue en flexion non négligeable en régime dynamique. De tels articles sont par exemple des pneumatiques, des semelles de chaussures, des revêtements de sols, des bandes de convoyeur, des courroies de transmission de puissance, des tuyaux flexibles, des joints, notamment des joints d'appareils électroménagers, des supports jouant le rôle d'extracteurs de vibrations de moteurs soit avec des armatures métalliques, soit avec un fluide hydraulique à l'intérieur de l'élastomère, des gaines de câbles, des câbles, des galets de téléphériques.

Il a été alors proposé d'utiliser notamment des compositions d'élastomère(s) renforcées par des charges inorganiques spécifiques qualifiées de « renforçantes », présentant de préférence une haute dispersibilité. Ces charges, en particulier les charges blanches comme les silices précipitées, sont capables de rivaliser avec ou même de dépasser au moins du point de vue renforçant le noir de carbone employé conventionnellement, et offrent en outre à ces compositions une hystérèse généralement plus basse, synonyme notamment

d'une diminution de l'échauffement interne des articles en élastomère(s) lors de leur utilisation.

Il est connu de l'homme du métier qu'il est généralement nécessaire d'employer dans les compositions d'élastomère(s) contenant de telles charges renforçantes un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction notamment d'assurer la connexion entre la surface des particules de charge inorganique (par exemple une silice précipitée) et l'(les) élastomère(s), tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.

Par agent de couplage charge inorganique - élastomère, on entend de manière connue un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère.

Un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « N-V-M », dans laquelle :

- N représente un groupe fonctionnel (fonction "N") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyles (OH) de la surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;
- M représente un groupe fonctionnel (fonction "M") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, notamment par l'intermédiaire d'un atome ou d'un groupe d'atomes appropriés (par exemple un atome de soufre) ;
- V représente un groupe (divalent/hydrocarboné) permettant de relier "N" et "M".

Les agents de couplage ne doivent pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction "N" active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction "M" active vis-à-vis de l'élastomère.

Des agents de couplage, notamment (silice - élastomère), ont été décrits dans de nombreux documents de l'état de la technique, les plus connus étant des silanes (poly)sulfurés, en particulier des alkoxysilanes (poly)sulfurés. Parmi ces silanes (poly)sulfurés, on peut citer notamment le tétrasulfure de bis-

triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT), qui est généralement encore considéré aujourd'hui comme un produit apportant, pour des vulcanisats comprenant une charge inorganique à titre de charge renforçante, telle que de la silice, un très bon, voire le meilleur, compromis en terme de sécurité au grillage, de facilité de mise en oeuvre et de pouvoir renforçant.

L'utilisation combinée de silice précipitée, en particulier hautement dispersible et d'un silane (ou composé organosilique fonctionnalisé) polysulfuré dans une composition d'élastomère(s) modifié(s) a permis le développement du « pneu vert » pour les véhicules tourisme (véhicules légers). Cette combinaison a permis d'atteindre une performance de résistance à l'usure comparable à celle des mélanges d'élastomères renforcés par de noir de carbone, tout en améliorant de manière significative la résistance au roulement (d'où une baisse de la consommation de carburant), et l'adhérence sur sol humide.

Il serait donc intéressant de pouvoir également utiliser une charge inorganique comme de la silice dans les pneus pour poids lourds, pneus qui sont obtenus à partir de compositions à base d'élastomère(s) isoprénique(s), principalement le caoutchouc naturel.

Cependant la même combinaison silice / silane polysulfuré appliquée à un élastomère isoprénique comme le caoutchouc naturel n'a pas permis d'obtenir un niveau de renforcement suffisant par rapport à ce qui est obtenu lorsque l'on emploie du noir de carbone comme charge, ce renforcement en retrait conduisant à une médiocre résistance à l'usure.

Le but de la présente invention est de proposer notamment l'association pour les compositions d'élastomère(s) comprenant un élastomère diénique, tel que le caoutchouc naturel, d'un agent de couplage particulier avec une charge inorganique renforçante particulière, cette combinaison consistant en une alternative à l'utilisation d'agents de couplage connus avec des charges inorganiques renforçantes connues, cette combinaison procurant de plus, auxdites compositions d'élastomère(s), un compromis de propriétés satisfaisant, notamment au niveau de leurs propriétés rhéologiques et/ou dynamiques, notamment hystérétiques. De manière avantageuse, elle permet une amélioration de la résistance à l'usure. En outre, les compositions d'élastomère(s) obtenues

présentent préférentiellement une bonne adhésion à la fois à la charge inorganique renforçante employée et aux substrats auxquels elles sont ensuite appliquées.

L'invention concerne dans son premier objet l'utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :
- d'une silice, comme charge inorganique renforçante, ladite silice possédant :
. une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, en particulier entre 80 et 290 m^2/g, et
. une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, en particulier entre 90 et 320 m^2/g,
avec
- du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane (ou γ-acryloxy-propyltriethoxysilane), comme agent de couplage charge inorganique – élastomère,
ladite silice présentant des caractéristiques supplémentaires selon différentes variantes de l'invention.

La silice mise en œuvre dans l'invention, plutôt du type silice précipitée, est hautement structurée et possède une distribution granulométrique spécifique et/ou une répartition poreuse particulière.

Sauf mention contraire dans le présent exposé, les définitions et les méthodes de mesure des différents paramètres de la silice utilisée selon l'invention sont celles données dans la demande WO 03/016215.

Selon une première variante de l'invention, la silice employée possède :
. une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94, par exemple d'au moins 1,04, et
. une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66, par exemple d'au moins 0,68.

Dans cette première variante, la silice utilisée peut éventuellement présenter un rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ d'au moins 0,71, en particulier d'au moins 0,73, par exemple d'au moins 0,74.

Comme indiqué dans la demande WO 03/016215 :

- la largeur Ld de distribution de taille d'objets, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau), correspond au rapport (d84 - d16)/d50 dans lequel dn est la taille pour laquelle on a n% de particules (en masse) de taille inférieure à cette taille (la largeur Ld de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, prise dans sa totalité) ;

- $V_{(d5 - d50)}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d5 et d50, et $V_{(d5 - d100)}$ représente le volume poreux constitué par les pores de diamètres compris entre d5 et d100, dn étant ici le diamètre de pores pour lequel n% de la surface totale de tous les pores est apporté par les pores de diamètre supérieur à ce diamètre (la surface totale des pores (S_0) peut être déterminée à partir de la courbe d'intrusion de mercure).

Selon une deuxième variante de l'invention, la silice employée possède une largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 0,70, par exemple supérieure à 0,80, voire supérieure à 0,85.

Comme indiqué dans la demande WO 03/016215, la largeur de distribution poreuse ldp s'obtient à partir de la courbe de répartition poreuse volume de pores (ml/g) en fonction du diamètre de pores (nm) : on relève les coordonnées du point S correspondant à la population principale, à savoir les valeurs du diamètre (nm) X_S et du volume poreux (ml/g) Y_S ; on trace une droite d'équation $Y = Y_S/2$; cette droite coupe la courbe de répartition poreuse en deux points A et B ayant pour abscisse (nm) respectivement X_A et X_B de part et d'autre de X_S ; la largeur de distribution poreuse ldp est égale au rapport $(X_A - X_B) / X_S$.

De préférence, selon cette variante de l'invention, ladite silice possède également une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, en particulier d'au moins 0,94, par exemple d'au moins 1,0.

Selon une troisième variante de l'invention, la silice employée possède

. une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,95 et

. une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,71, en particulier d'au moins 0,73, par exemple d'au moins 0,74, voire d'au moins 0,78.

Comme indiqué dans la demande WO 03/016215, la largeur L'd de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC, après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau), correspond au rapport (d84 - d16)/d50 dans lequel dn est la taille pour laquelle on a n% de particules (en masse), par rapport aux particules de taille inférieure à 500 nm, de taille inférieure à cette taille (la largeur L'd de distribution est donc calculée sur la courbe granulométrique cumulée, tronquée au-dessus de 500 nm).

Selon une quatrième variante de l'invention, la silice employée possède :
. une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,90, en particulier d'au moins 0,92, et
. une répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,74, en particulier d'au moins 0,78, notamment d'au moins 0,80, voire d'au moins 0,78.

Dans la silice utilisée selon l'invention (c'est-à-dire conformément à l'une des quatre variantes de l'invention), le volume apporté par les pores les plus gros représente habituellement la plus grande partie de la structure.

Elle peut présenter à la fois une largeur Ld de distribution de taille d'objets d'au moins 1,04 et une largeur L'd de distribution de taille d'objets (inférieure à 500 nm) d'au moins 0,95.

La largeur Ld de distribution de taille d'objets de la silice employée dans l'invention peut dans certains cas être d'au moins 1,10, en particulier d'au moins 1,20, par exemple d'au moins 1,30.

La première variante et la deuxième variante décrites ci-dessus sont les variantes préférées de l'invention.

De préférence, la silice utilisée selon l'invention, notamment dans le cas des première et deuxième variantes, possède une surface spécifique CTAB comprise entre 170 et 270 m^2/g.

De manière très préférée, notamment dans le cas des première et deuxième variantes, sa surface spécifique CTAB est comprise entre 180 et 240 m^2/g, en particulier entre 190 et 210 m^2/g.

De même, de préférence, la silice utilisée selon l'invention, notamment dans le cas des première et deuxième variantes, possède une surface spécifique BET comprise entre 180 et 290 m^2/g.

De manière très préférée, notamment dans le cas des première et deuxième variantes, sa surface spécifique BET est comprise entre 190 et 260 m^2/g, en particulier entre 200 et 240 m^2/g, par exemple entre 210 et 230 m^2/g.

La silice employée selon la présente invention peut présenter une certaine microporosité ; ainsi, cette silice peut être telle que (surface BET – surface CTAB) $\geq$ 5 m^2/g. En général, cette microporosité n'est pas trop importante ; cette silice est généralement telle que (surface BET – surface CTAB) < 40 m^2/g, notamment (surface BET – surface CTAB) < 30 m^2/g.

La surface spécifique CTAB est la surface externe, pouvant être déterminée selon la méthode NF T 45007 (novembre 1987). La surface spécifique BET peut être mesurée selon la méthode de BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, page 309 (1938) et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

En général, la silice employée selon l'invention possède une teneur en aluminium inférieure à 0,5 % en poids, en particulier inférieure à 0,35 % en poids, par exemple inférieure à 0,2 % en poids.

La quantité d'aluminium peut être mesurée par toute méthode convenable, par exemple par ICP-AES (« Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ») après mise en solution dans l'eau en présence d'acide fluorhydrique.

En général, la silice mise en œuvre selon l'invention possède une chimie de surface particulière, telle qu'elle présente un rapport (nombre de Sears x 1000) /

(surface spécifique BET) inférieur à 60, de préférence inférieur à 55, par exemple inférieur à 50.

La silice utilisée selon l'invention présente généralement une taille d'objets élevée et donc atypique, qui peut être telle que le mode de sa distribution granulométrique mesuré par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons (dans l'eau) réponde à la condition : Mode XDC (nm) ≥ (5320 / surface spécifique (m^2/g)) + 8, voire à la condition : Mode XDC (nm) ≥ (5320 / surface spécifique CTAB (m^2/g)) + 10.

L'aptitude à la dispersion (et à la désagglomération) de la silice mise en œuvre selon l'invention peut être appréciée au moyen du test suivant, par une mesure granulométrique (par diffraction laser) effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (750 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomère SYMPATEC, en mettant en œuvre la théorie de Fraunhofer.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on la met en action pendant 5 minutes et 30 secondes à 80 % de sa puissance nominale (amplitude). On réalise ensuite la mesure granulométrique en introduisant dans la cuve du granulomètre un volume V (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée nécessaire pour obtenir une densité optique d'environ 20.

La valeur du diamètre médian $\varnothing_{50}$ que l'on obtient selon ce test est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

Un facteur de désagglomération F_D est donné par l'équation :

F_D = 10 x V / densité optique de la suspension mesurée par le granulomètre (cette densité optique est d'environ 20).

Ce facteur de désagglomération F_D est indicatif du taux de particules de taille inférieure à 0,1 µm qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce facteur est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la désagglomération élevée.

En général, la silice mise en œuvre selon l'invention possède un diamètre médian $\varnothing_{50}$, après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 8,5 µm ; il peut être inférieur à 6,0 µm, par exemple inférieur à 5,5 µm.

Elle peut présenter un facteur de désagglomération aux ultra-sons F_D supérieur à 3,5 ml, en particulier supérieur à 4,5 ml, par exemple supérieur à 9 ml.

La silice mise en oeuvre dans l'invention présente de préférence une aptitude satisfaisante à la dispersion (dispersibilité) dans les polymères.

Le pH de la silice utilisée selon l'invention est généralement compris entre 6,0 et 7,5.

Le pH est mesuré selon la méthode suivante dérivant de la norme ISO 787/9 (pH d'une suspension à 5 % dans l'eau) :

Appareillage :

- pHmètre étalonné (précision de lecture au 1/100e)
- électrode de verre combinée
- bécher de 200 mL
- éprouvette de 100 mL
- balance de précision à 0,01 gramme près.

Mode opératoire :

5 grammes de silice sont pesés à 0,01 gramme près dans le bécher de 200 mL. 95 mL d'eau mesurés à partir de l'éprouvette graduée sont ensuite ajoutés à la poudre de silice. La suspension ainsi obtenue est agitée énergiquement (agitation magnétique) pendant 10 minutes. La mesure du pH est alors effectuée.

L'état physique dans lequel se présente la silice à utiliser selon l'invention peut être quelconque, c'est-à-dire qu'elle peut se présenter par exemple de poudre, de granulés ou de microperles (billes sensiblement sphériques).

Elle peut ainsi se présenter sous forme de poudre de taille moyenne d'au moins 3 µm, en particulier d'au moins 10 µm, de préférence d'au moins 15 µm. Celle-ci est par exemple comprise entre 15 et 60 µm.

Elle peut se présenter sous forme de granulés (en général de forme sensiblement parallélépipédique) de taille d'au moins 1 mm, par exemple comprise entre 1 et 10 mm, notamment selon l'axe de leur plus grande dimension (longueur).

Elle peut, de préférence, se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 µm, notamment d'au moins 100 µm, par exemple d'au moins 150 µm ; elle est généralement d'au plus 300 µm, en particulier comprise entre 100 et 270 µm, par exemple comprise entre 150 et 270 µm ; cette taille moyenne est déterminée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

La silice mise en œuvre dans le cadre de l'invention peut être préparée par exemple par un procédé tel que décrit dans la demande WO 03/016215.

De préférence, la silice employée dans l'invention peut être obtenue par un procédé de préparation comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel entre autres la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

(i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5,

(ii) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5,

(iii) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5,

(iv) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5,

(v) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6.

Le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane (ou γ-acryloxy-propyltriethoxysilane), employé dans l'invention comme agent de couplage charge inorganique - élastomère, peut être préparé par un procédé tel que décrit dans US-A-3179612, à partir de l'acrylate d'allyle et du triethoxysilane.

La silice utilisée selon la présente invention comme charge inorganique renforçante et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane utilisé selon la présente invention comme agent de couplage charge inorganique renforçante - élastomère peuvent être mélangés ensemble préalablement à leur utilisation. Une première variante consiste en ce que le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane ne soit pas greffé sur ladite silice ; une seconde variante consiste en ce que le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane soit greffé sur ladite silice qui se retrouvera ainsi « précouplée » avant son mélange avec la composition d'élastomère(s).

Il est possible d'employer tout ou partie du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane utilisé selon l'invention à titre d'agent de couplage sous forme supportée (la mise sur support étant réalisée préalablement à son utilisation) sur un solide compatible avec sa structure chimique, ce support solide pouvant être par exemple du noir de carbone ou, de préférence, de la silice utilisée selon la présente invention.

Les compositions d'élastomère(s) dans lesquelles est employé selon l'invention le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane peuvent contenir au moins un agent de recouvrement de la silice utilisée à titre de charge renforçante. Cet agent de recouvrement est susceptible, de manière connue, d'améliorer la faculté de mise en œuvre des compositions d'élastomère(s) à l'état cru.

Un tel agent de recouvrement peut consister par exemple en un alkylalkoxysilane (en particulier un alkyltriéthoxysilane), un polyol, un polyéther (notamment un polyéthylèneglycol), un polyétheramine, une amine primaire,

secondaire ou tertiaire (en particulier une trialcanol-amine), un polydiméthylsiloxane α,ω-dihydroxylé ou un polydiméthylsiloxane α,ω-diaminé.

Cet agent de recouvrement peut éventuellement être mélangé avec ladite silice précipitée et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane préalablement à leur utilisation.

Les compositions d'élastomère(s) dans lesquelles sont utilisés selon l'invention le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane et la silice décrits ci-dessus peuvent éventuellement comprendre au moins un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère, en particulier un silane sulfuré ou polysulfuré.

On peut citer comme exemples d'un tel agent de couplage :

- le disulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPD) de formule :

$(C_2H_5O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}S_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(OC_2H_5)_3$

- le tétrasulfure de bis-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) de formule :

$(C_2H_5O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}S_4\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(OC_2H_5)_3$

- le tétrasulfure de bis- monohydroxydiméthylsilylpropyle de formule :

$(HO)(CH_3)_2Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}S_4\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(CH_3)_2(OH)$

- le disulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPD) de formule :

$(C_2H_5O)(CH_3)_2Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}S_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$

- le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle (en abrégé MESPT) de formule :

$(C_2H_5O)(CH_3)_2Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}S_4\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$

- le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylisopropyle (en abrégé MESiPrT) de formule :

$(C_2H_5O)(CH_3)_2Si\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}(CH_3)\text{-}S_4\text{-}(CH_3)\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$

Cependant, de manière préférée, lesdites compositions d'élastomère(s) ne contiennent pas d'autre agent de couplage charge inorganique - élastomère que le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane.

L'utilisation selon l'invention peut éventuellement être réalisée en présence d'un initiateur de radicaux libres (par exemple de 0,02 à 5 %, notamment de 0,05 à 0;5 %, en poids par rapport à la quantité en poids d'élastomère(s)), c'est-à-dire

d'un composé (notamment organique) susceptible, notamment suite à une activation énergétique, de générer des radicaux libres *in situ*, dans son milieu environnant, en l'occurrence dans l'(les) élastomère(s). L'initiateur de radicaux libres est alors ici un initiateur du type à amorçage thermique, c'est-à-dire que l'apport d'énergie, pour la création de radicaux libres, se fait sous forme thermique. Sa température de décomposition doit généralement être inférieure à 180 °C, en particulier inférieure à 160 °C.

Il est par exemple choisi dans le groupe constitué par les péroxydes organiques, les hydropéroxydes organiques, les composés azido, les composés bis(azo), les peracides, les peresters ou un mélange d'au moins deux de ces composés. C'est en particulier un péroxyde organique, par exemple le péroxyde de benzoyle, le péroxyde d'acétyle, le péroxyde de lauryle, le péroxyde de 1,1 bis(t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le péroxyde étant éventuellement mis sur un support solide, tel que le carbonate de calcium.

Cependant, de manière préférée, l'invention est mise en œuvre en l'absence de tout initiateur de radicaux libres.

La composition d'élastomère(s) employée dans l'invention peut, de manière avantageuse, ne pas comprendre d'autres élastomères que l'(les) élastomère(s) isoprénique(s) qu'elle contient.

Elle peut éventuellement (variante non préférée) comprendre au moins un élastomère autre qu'isoprénique. En particulier, elle peut éventuellement comprendre au moins un élastomère isoprénique (par exemple du caoutchouc naturel) et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant alors, de préférence, supérieure à 50 % (en général inférieure à 99,5 %, et par exemple comprise entre 70 et 99 %) en poids.

La composition d'élastomère(s) mise en œuvre selon l'invention comprend généralement au moins un élastomère isoprénique (naturel ou synthétique) choisi parmi :

(1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;

(2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

(2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone, tels que par exemple le butadiène-1,3, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, le chloro-2 butadiène-1,3 (ou chloroprène), le phényl-1 butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4 ;

(2.2) les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, tels que par exemple le styrène, l'ortho-, méta- ou paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyl-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène ;

(2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone, tels que par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ;

(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone, tels que par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle ;

(2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ; les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques, et consistant par exemple dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;

(3) le caoutchouc naturel ;

(4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ces copolymères ;

(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de

50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

Par élastomère diénique autre qu'isoprénique, on entend de manière connue en soi notamment : les homopolymères obtenus par polymérisation d'un des monomères dienes conjugués définis ci-dessus au point (2.1), comme par exemple le polybutadiène et le polychloroprène ; les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins deux des dienes conjugués précités (2.1) entre eux ou par copolymérisation d'un ou plusieurs des dienes conjugués précités (2.1) avec un ou plusieurs monomères insaturés précités (2.2), (2.3) et/ou (2.4), comme par exemple le poly(butadiène-styrène) et le poly(butadiène-acrylonitrile) ; les copolymères ternaires obtenus par copolymérisation d'éthylène, d'une α-oléfine ayant de 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'héthylidène-norbornène, le dicyclopentadiène (élastomère EPDM).

A titre préférentiel, la composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

(1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;

(2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;

(3) le caoutchouc naturel ;

(4) le caoutchouc butyle ;

(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère (éthylène - propylène - diène monomère non conjugué).

A titre plus préférentiel, la composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi : (1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ; (3) le caoutchouc naturel ; (5) un mélange des élastomères précités (1) et (3) ; (6) un mélange contenant plus de 50 % (de préférence moins de 99,5 %, et par exemple entre 70 et 99 %) en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % (de préférence plus de 0,5 %, et par exemple entre 1 et 30 %) en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène ou le poly(butadiène-styrène).

Selon une variante très préférée de l'invention, la composition d'élastomère(s) comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, voire uniquement du caoutchouc naturel.

Selon une variante encore plus préférée, la composition d'élastomère(s) comprend à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.

En général, la composition d'élastomère(s) mise en œuvre selon l'invention comprend en outre tout ou partie des autres constituants et additifs auxiliaires habituellement employés dans le domaine des compositions élastomériques.

Ainsi, généralement, elle comprend au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation (par exemple le soufre ou un composé donneur de soufre (tel qu'un dérivé de thiurame)), les accélérateurs de vulcanisation (par exemple un dérivé de guanidine ou un dérivé de thiazoles), les activateurs de vulcanisation (par exemple l'acide stéarique, le stéarate de zinc et l'oxyde de zinc, qui peut éventuellement être introduit de manière fractionnée au cours de la préparation de la composition), le noir de carbone, les agents protecteurs (notamment les agents antioxydants et/ou les agents antiozonants, tels que par exemple la N-phényl-N'-(diméthyl-1,3 butyl)-p-phénylène-diamine), les agents antireversions (tels que par exemple l'hexaméthylène-1,6-bis(thiosulfate), le 1,3-bis(citraconimidométhyl)benzène), les agents de plastification.

L'utilisation conjointe selon l'invention de la silice décrite dans l'exposé précédent et du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane peut se faire plus particulièrement dans les semelles de chaussures, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants, les galets de téléphériques, les

joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les tuyaux (flexibles), les gaines (notamment les gaines de câbles), les câbles, les supports de moteur, les bandes de convoyeur, les courroies de transmissions ou, de préférence, les pneumatiques (notamment les bandes de roulement de pneumatiques), de manière avantageuse dans les pneumatiques pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

La composition d'élastomère(s) obtenue selon l'utilisation conforme à l'invention contient une quantité efficace de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane.

Plus particulièrement, les compositions d'élastomères issues de l'invention peuvent comprendre (parties en poids), pour 100 parties d'élastomère(s) isoprénique(s) :

10 à 200 parties, en particulier 20 à 150 parties, notamment 30 à 110 parties, par exemple 30 à 75 parties, de silice telle que décrite ci-dessus et utilisée comme charge inorganique renforçante ;

1 à 20 parties, en particulier 2 à 20 parties, notamment 2 à 12 parties, par exemple 2 à 10 parties, de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane utilisé comme agent de couplage charge inorganique renforçante - élastomère.

De préférence, la quantité utilisée de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, choisie notamment dans les plages précitées, est déterminée de manière à qu'elle représente en général 1 à 20 %, en particulier 2 à 15 %, par exemple 4 à 12 %, en poids par rapport à la quantité utilisée de la silice telle que décrite ci-dessus.

En général, les quantités totales d'agents de couplage + éventuel agent de recouvrement sont identiques à celles mentionnées ci-dessus lorsque l'on emploie, en plus de l'agent de couplage (3-acryloxy-propyltriethoxysilane) utilisé selon l'invention, un autre agent de couplage (notamment sulfuré ou polysulfuré) et/ou un agent de recouvrement.

La présente invention a pour deuxième objet les compositions d'élastomère(s) décrites ci-dessus, et comprenant donc :

- au moins un élastomère isoprénique,

- au moins une charge inorganique renforçante,
- au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère,

caractérisée en ce que ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère sont tels que définis précédemment selon le premier objet de l'invention, c'est-à-dire que ladite charge inorganique renforçante est la silice telle que décrite dans l'exposé ci-dessus et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane.

Tout ce qui a été décrit précédemment dans le cadre de l'utilisation selon le premier objet de l'invention s'applique à ces compositions d'élastomère(s).

En particulier, ces compositions peuvent comprendre en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice utilisée à titre de charge renforçante.

Les compositions d'élastomère(s) selon l'invention peuvent être préparées selon tout mode opératoire classique en deux phases. Une première phase (dite non-productive) est une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique (dite productive) à des températures généralement inférieures à 110 °C dans laquelle on introduit le système de vulcanisation.

L'invention, prise dans son deuxième objet, concerne les compositions d'élastomère(s) tant à l'état cru (c'est-à-dire avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est-à-dire après réticulation ou vulcanisation).

Les compositions d'élastomère(s) selon l'invention peuvent servir à fabriquer des articles, finis ou semi-finis, comprenant lesdites compositions.

La présente invention a ainsi pour troisième objet des articles comprenant au moins une composition d'élastomère(s) telle que définie ci-dessus, en particulier comprenant (par exemple comme unique élastomère) du caoutchouc naturel, ces articles consistant dans des semelles de chaussures, des revêtements de sols, des barrières aux gaz, des matériaux ignifugeants, des galets de téléphériques, des joints d'appareils électroménagers, des joints de conduites de liquides ou de gaz, des joints de système de freinage, des tuyaux (flexibles), des gaines (notamment des gaines de câbles), des câbles, des

supports de moteur, des bandes de convoyeur, des courroies de transmissions, ou, de préférence, des pneumatiques (notamment des bandes de roulement de pneumatiques), avantageusement des pneumatiques pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE

Cet exemple illustre l'utilisation et le comportement d'une silice précipitée S, telle que préconisée par l'invention, et du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane dans une composition élastomérique.

1- La silice précipitée S possède les caractéristiques ci-dessous :

- surface spécifique CTAB	204 m^2/g
- surface spécifique BET	212 m^2/g
- largeur Ld (XDC)	> 0,91
- $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$	> 0,66
- largeur de distribution poreuse ldp	> 0,70
- teneur pondérale en aluminium	< 0,5 %

2- Dans un mélangeur interne de type Haake, on prépare des compositions élastomériques dont la constitution, exprimée en partie en poids pour 100 parties d'élastomères (pce), est indiquée dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I : Formulations utilisées pour les mélanges

Compositions	Témoin	Composition I
NR (1)	100	100
Silice (2)	50	50
Agent de couplage 1 (3)	5,0	-
Agent de couplage 2 (4)	-	5,6
ZnO	3,0	3,0
Acide stéarique	2,5	2,5
Antioxydant 1 (5)	1,5	1,5
Antioxydant 2 (6)	1,0	1,0
Noir de carbone (N330)	3,0	3,0
CBS (7)	1,5	1,5
DPG (8)	0,5	0,5
Soufre	1,5	2,0

(1) Caoutchouc naturel SMR 5 – CV60 (fourni par la société Safic-Alcan)

(2) Silice S

(3) TESPT (Z-6940 de la société Dow Corning)

(4) 3-acryloxy-propyltriethoxysilane

(5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

(6) 2,2,4-trimethyl-1H-quinoline (Permanax TQ de la société Flexsys)

(7) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (Rhénogran CBS-80 de la société RheinChemie)

(8) Diphénylguanidine (Rhénogran DPG-80 de la société RheinChemie)

Procédé de préparation des compositions élastomériques

Le procédé de préparation des compositions est conduit en deux phases de préparation successives. Une première phase consiste dans une phase de travail thermomécanique à haute température. Elle est suivie d'une seconde phase de travail mécanique à des températures inférieures à 110 °C ; cette phase permet l'introduction du système de vulcanisation.

La première phase est réalisée dans un mélangeur interne de type Haake (capacité de 300 mL). Le coefficient de remplissage est de 0,75. La température initiale et la vitesse des rotors sont fixées à chaque fois de manière à atteindre des températures de tombée de mélange voisines de 150-170 °C.

La première phase est décomposée ici en deux passes.

Elle permet d'incorporer, dans une première passe, l'élastomère (caoutchouc naturel), puis la charge inorganique renforçante constituée par la silice (introduction fractionnée) avec l'agent de couplage et l'acide stéarique ; la durée de cette passe est comprise entre 4 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), une second passe permet d'incorporer l'oxyde de zinc et les agents protecteurs/antioxydants (6-PPD notamment) ; la durée de cette passe est comprise entre 2 et 5 minutes.

Après refroidissement du mélange (température inférieure à 100 °C), la seconde phase permet l'introduction du système de vulcanisation (soufre et accélérateurs, comme le CBS). Elle est réalisée sur un mélangeur à cylindres, préchauffé à 50 °C. La durée de cette phase est comprise entre 2 et 6 minutes.

Chaque mélange final est ensuite calandré sous la forme de plaques d'épaisseur 2-3 mm.

Sur ces mélanges obtenus dits crus, une évaluation de leurs propriétés rhéologiques permet d'optimiser la durée et la température de vulcanisation.

Ensuite, les propriétés mécaniques et dynamiques des mélanges vulcanisés à l'optimum sont mesurées.

Propriétés rhéologiques

- Viscosité des mélanges crus

La consistance Mooney est mesurée sur les compositions à l'état cru à 100 °C au moyen d'un rhéomètre MV 2000 selon la norme NF ISO 289.

La valeur du couple lue au bout de 4 minutes après un préchauffage d'une minute (Mooney Large (1+4) à 100 °C) est indiquée dans le tableau II.

- Rhéométrie des compositions

Les mesures sont réalisées sur les compositions à l'état cru. On a porté dans le tableau III les résultats concernant le test de rhéologie qui est conduit à 150 °C au moyen d'un rhéomètre ODR Monsanto selon la norme NF ISO 3417.

Selon ce test, la composition à tester est placée dans la chambre d'essai régulée à une température de 150 °C durant 30 minutes, et on mesure le couple résistant, opposé par la composition, à une oscillation de faible amplitude (3°) d'un rotor biconique inclus dans la chambre d'essai, la composition remplissant complètement la chambre considérée.

A partir de la courbe de variation du couple en fonction du temps, on détermine :

- le couple minimum (Cmin), qui reflète la viscosité de la composition à la température considérée ;
- le couple maximum (Cmax) ;
- le delta-couple (ΔC = Cmax - Cmin) ;
- le temps de grillage TS2 correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de 2 points au-dessus du couple minimum à la température considérée (150 °C) et reflétant le temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus à cette température sans avoir d'initiation de la vulcanisation (le mélange durcit à partir de TS2).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Tableau II

Compositions	Témoin	Composition I
ML(1+4) - 100 °C	59	59
Cmin (dN.m)	12,8	11,9
Cmax (dN.m)	74,8	74,2
Delta couple (dN.m)	62,0	62,3
TS2 (min)	5,5	7,5

On constate que la composition issue de l'invention (composition I) présente un ensemble satisfaisant de propriétés rhéologiques.

En particulier, tout en ayant une viscosité à crue acceptable, elle présente des valeurs de couples minimum et maximum plus faibles que celles de la composition témoin, ce qui traduit une plus grande facilité de mise en œuvre du mélange préparé.

Et la composition issue de l'invention (composition I) présente une bonne cinétique de vulcanisation (TS2), et ce sans pénaliser la viscosité du mélange cru (illustrée notamment par le couple minimum).

Propriétés mécaniques des vulcanisats

Les mesures sont réalisées sur les compositions vulcanisées à l'optimum (c'est-à-dire à un état de vulcanisation correspondant à 98 % de la vulcanisation complète) pour une température de 150 °C.

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés conformément aux indications de la norme NF ISO 37 avec des éprouvettes de type H2 à une vitesse de 500 mm/min sur un appareil INSTRON 5564. Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction et sont exprimés en MPa. Il est possible de déterminer un indice de renforcement (I.R.) qui est égal au rapport entre le module à 300 % de déformation et le module à 100% de déformation.

La mesure de perte de masse par abrasion est effectuée selon les indications de la norme NF ISO 4649, en utilisant un abrasimètre Zwick où l'éprouvette cylindrique est soumise à l'action d'une toile abrasive de grains P60 et fixée sur la surface d'un tambour tournant sous une pression de contact de 10 N et pour une course de 40 m. La valeur mesurée est un volume de perte de substance (en mm^3) après usure par abrasion ; plus elle est faible et meilleure est la résistance à l'abrasion.

Les propriétés mesurées sont rassemblées dans le tableau III.

Tableau III

Compositions	Témoin	Composition I
Module 10 %(Mpa)	0,6	0,5
Module 100 % (Mpa)	2,7	2,2
Module 300 % (Mpa)	12,3	14,6
I.R.	4,6	6,6
Perte par abrasion (mm^3)	134	115

On constate que la composition issue de l'invention (composition I) présente un bon compromis de propriétés mécaniques par rapport à ce qui est obtenu avec la composition témoin.

La composition I présente ainsi des modules 10 % et 100 % relativement faibles et un module 300 % relativement élevé, d'où un indice de renforcement supérieur.

En outre, la composition I présente une perte par abrasion inférieure, c'est-à-dire une meilleure résistance à l'abrasion, d'où un gain en résistance à l'usure, ce qui est important en application pneumatique, en particulier pour les véhicules poids lourds.

Propriétés dynamiques des vulcanisats

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA3000), selon la norme ASTM D5992.

Dans une première série de mesures, les valeurs de facteur de perte (tan δ) et de module complexe en compression dynamique (E*) sont enregistrées sur des échantillons vulcanisés (éprouvette cylindrique de section 95 mm^2 et de hauteur 14 mm). L'échantillon est soumis au départ à une prédéformation de 10 %, puis à une déformation sinusoïdale en compression alternée de +/- 2 %. Les mesures sont réalisées à 60 °C et à une fréquence de 10 Hz.

Les résultats, présentés dans le tableau IV, sont ainsi le module complexe en compression (E* - 60 °C - 10 Hz) et le facteur de perte (tan δ - 60 °C - 10 Hz).

Dans une seconde série de mesures, les valeurs du facteur de perte (tan δ) et de module élastique en cisaillement dynamique (G') sont enregistrées sur des

échantillons vulcanisés (éprouvette parallélépipédique de section 8 mm^2 et de hauteur 7 mm). L'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale en double cisaillement alternée à une température de 40 °C et à une fréquence de 10 Hz. Les processus de balayage en amplitude de déformations s'effectuent selon un cycle aller-retour, allant de 0,1 à 50 % puis retour de 50 à 0,1 %.

Les résultats, présentés dans le tableau IV, sont issus du balayage en amplitude de déformations au retour et concernent la valeur maximale du facteur de perte (tan δ max retour - 40 °C - 10 Hz) ainsi que l'amplitude du module élastique (ΔG' - 40 °C - 10 Hz) entre les valeurs à 0,1 % et 50 % de déformation (effet Payne).

Tableau IV

Compositions	Témoin	Composition I
E* - 60 °C - 10 Hz (MPa)	6,5	4,9
Tang δ - 60 °C - 10 Hz	0,096	0,086
ΔG' - 60 °C - 10 Hz (MPa)	2,0	0,9
Tang δ max retour - 60 °C - 10 Hz	0,128	0,098

La composition issue de l'invention (composition I) présente de bonnes propriétés dynamiques (propriétés hystérétiques à 60 °C), notamment par rapport à la composition témoin.

On constate, à la lecture des résultats des tableaux II à IV, que la composition issue de l'invention (composition I) présente un bon compromis de propriétés.

REVENDICATIONS

1- Utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :

- d'une silice, comme charge inorganique renforçante, ladite silice possédant :

. une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, en particulier entre 80 et 290 m^2/g,

. une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, en particulier entre 90 et 320 m^2/g,

. une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91, et

. une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,66,

avec

- du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère.

2- Utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :

- d'une silice, comme charge inorganique renforçante, ladite silice possédant :

. une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, en particulier entre 80 et 290 m^2/g,

. une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, en particulier entre 90 et 320 m^2/g, et

- une largeur de distribution poreuse ldp supérieure à 0,70,

avec

- du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère.

3- Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite silice possède une largeur Ld ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets

mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons d'au moins 0,91.

4- Utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :

- d'une silice, comme charge inorganique renforçante, ladite silice possédant :

. une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, en particulier entre 80 et 290 m^2/g,

. une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, en particulier entre 90 et 320 m^2/g,

. une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,95 et

. une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,71,

avec

- du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère.

5- Utilisation dans une composition d'élastomère(s), comprenant au moins un élastomère isoprénique :

- d'une silice, comme charge inorganique renforçante, ladite silice possédant :

. une surface spécifique CTAB comprise entre 40 et 525 m^2/g, en particulier entre 80 et 290 m^2/g,

. une surface spécifique BET comprise entre 45 et 550 m^2/g, en particulier entre 90 et 320 m^2/g,

. une largeur L'd ((d84 - d16)/d50) de distribution de taille d'objets inférieure à 500 nm, mesurée par granulométrie XDC après désagglomération aux ultra-sons, d'au moins 0,90, et

. une répartition du volume poreux telle que le rapport $V_{(d5 - d50)}/V_{(d5 - d100)}$ est d'au moins 0,74,

avec

- du 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, comme agent de couplage charge inorganique - élastomère.

6- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, en particulier selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ladite silice possède une surface spécifique CTAB comprise entre 170 et 270 m^2/g, en particulier entre 180 et 240 m^2/g, notamment entre 190 et 210 m^2/g.

7- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, , caractérisée en ce que ladite silice possède une surface spécifique BET comprise entre 180 et 290 m^2/g, en particulier entre 190 et 260 m^2/g, notamment entre 200 et 240 m^2/g.

8- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que ladite silice possède une teneur en aluminium inférieure à 0,5 % en poids, de préférence inférieure à 0,35 % en poids, en particulier inférieure à 0,2 % en poids.

9- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite silice se présente sous forme de billes sensiblement sphériques, de préférence de taille moyenne d'au moins 80 µm.

10- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite silice est obtenue par un procédé comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant ce par quoi l'on obtient une suspension de silice, puis la séparation et le séchage de cette suspension, dans lequel la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est réalisée selon les étapes successives suivantes :

(i) on forme un pied de cuve aqueux présentant un pH compris entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5,

(ii) on ajoute audit pied de cuve, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 5,

(iii) on arrête l'addition de l'agent acidifiant tout en continuant l'addition de silicate dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5,

(iv) on ajoute au milieu réactionnel, simultanément, du silicate et de l'agent acidifiant, de telle manière que le pH du milieu réactionnel soit maintenu entre 7 et 10, de préférence entre 7,5 et 9,5,

(v) on arrête l'addition du silicate tout en continuant l'addition de l'agent acidifiant dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel inférieure à 6.

11- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la quantité utilisée de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane représente de 1 à 20 %, en particulier de 2 à 15 %, par rapport à la quantité utilisée de ladite silice.

12- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite silice et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane sont préalablement mélangés entre eux.

13- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice, éventuellement préalablement mélangé avec ladite silice et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane.

14- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) ne comprend pas un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère.

15- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, en l'absence d'initiateur de radicaux libres.

16- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) ne comprend pas d'autres élastomères que le(s)dit(s) élastomère(s) isoprénique(s).

17- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant de préférence supérieure à 50 % en poids.

18- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

(1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;

(2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

(2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone ;

(2.2) les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

(2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;

(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;

(2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ;

les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;

(3) le caoutchouc naturel ;

(4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées de ces copolymères ;

(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

19- Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :

(1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;

(2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;

(3) le caoutchouc naturel ;

(4) le caoutchouc butyle ;

(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère.

20- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, de préférence ladite composition d'élastomère(s) comprenant à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.

21- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que ladite composition d'élastomère(s) comprend en outre au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation, les accélérateurs de vulcanisation, les activateurs de vulcanisation, du noir de carbone, les agents protecteurs, les agents de plastification.

22- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 21 dans les semelles de chaussures, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants, les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les tuyaux, les gaines, les câbles, les supports de moteur, les bandes de convoyeur, les courroies de transmissions ou, de préférence, les pneumatiques.

23- Utilisation selon l'une des revendications 1 à 22 dans un pneumatique pour les véhicules poids lourds, en particulier pour les camions.

24- Composition d'élastomère(s) comprenant :
- au moins un élastomère isoprénique,
- au moins une charge inorganique renforçante,
- au moins un agent de couplage charge inorganique - élastomère,
caractérisée en ce que ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère est le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane, ladite charge inorganique renforçante et ledit agent de couplage charge inorganique - élastomère étant tels que définis dans l'une des revendications 1 à 10.

25- Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que la quantité de 3-acryloxy-propyltriethoxysilane représente de 1 à 20 %, en particulier de 2 à 15 %, par rapport à la quantité de ladite silice.

26- Composition selon l'une des revendications 24 et 25, caractérisée en ce que ladite silice et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane sont préalablement mélangés entre eux.

27- Composition selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un agent de recouvrement de ladite silice, éventuellement préalablement mélangé avec ladite silice et le 3-acryloxy-propyltriethoxysilane.

28- Composition selon l'une des revendications 24 à 27, caracérisée en ce que ladite composition ne comprend pas un autre agent de couplage charge inorganique - élastomère.

29- Composition selon l'une des revendications 24 à 28, caractérisée en ce que ladite composition ne comprend pas d'initiateur de radicaux libres.

30- Composition selon l'une des revendications 24 à 29, caractérisée en ce que ladite composition ne comprend pas d'autres élastomères que le(s)dit(s) élastomère(s) isoprénique(s).

31- Composition selon l'une des revendications 24 à 29, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique et au moins un élastomère diénique autre qu'isoprénique, la quantité d'élastomère(s) isoprénique(s) par rapport à la quantité totale d'élastomère(s) étant de préférence supérieure à 50 % en poids.

32- Composition selon l'une des revendications 24 à 31, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :
(1) les polyisoprènes de synthèse obtenus par homopolymérisation de l'isoprène ou méthyl-2 butadiène-1,3 ;
(2) les polyisoprènes de synthèse obtenus par copolymérisation de l'isoprène avec un ou plusieurs monomères insaturés éthyléniquement choisis parmi :

(2.1) les monomères diènes conjuguées, autres que l'isoprène, ayant de 4 à 22 atomes de carbone ;

(2.2) les monomères vinyles aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

(2.3) les monomères nitriles vinyliques ayant de 3 à 12 atomes de carbone ;

(2.4) les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcanols ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;

(2.5) un mélange d'au moins deux des monomères précités (2.1) à (2.4) ;
les polyisoprènes copolymères contenant entre 20 et 99 % en poids d'unités isopréniques et entre 80 et 1 % en poids d'unités diéniques, vinyles aromatiques, nitriles vinyliques et/ou esters acryliques ;
(3) le caoutchouc naturel ;
(4) les copolymères obtenus par copolymérisation d'isobutène et d'isoprène, ainsi que les versions halogénées de ces copolymères ;
(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;

(6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'un ou plusieurs élastomères diéniques autres qu'isopréniques.

33- Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins un élastomère isoprénique choisi parmi :
(1) les polyisoprènes de synthèse homopolymères ;
(2) les polyisoprènes de synthèse copolymères consistant dans le poly(isoprène-butadiène), le poly(isoprène-styrène) et le poly(isoprène-butadiène-styrène) ;
(3) le caoutchouc naturel ;
(4) le caoutchouc butyle ;
(5) un mélange d'au moins deux des élastomères précités (1) à (4) ;
(6) un mélange contenant plus de 50 % en poids d'élastomère précité (1) ou (3) et moins de 50 % en poids d'élastomère diénique autre qu'isoprénique consistant dans le polybutadiène, le polychloroprène, le poly(butadiène-styrène), le poly(butadiène-acrylonitrile) ou un terpolymère.

34- Composition selon l'une des revendications 24 à 33, caractérisée en ce que ladite composition comprend à titre d'élastomère isoprénique au moins du caoutchouc naturel, de préférence ladite composition d'élastomère(s) comprenant à titre d'élastomère(s) uniquement du caoutchouc naturel.

35- Composition selon l'une des revendications 24 à 34, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un composé choisi parmi les agents de vulcanisation, les accélérateurs de vulcanisation, les activateurs de vulcanisation, du noir de carbone, les agents protecteurs, les agents antireversions, les agents de plastification.

36- Article comprenant au moins une composition selon l'une des revendications 24 à 35, cet article consistant en une semelle de chaussures, un revêtement de sols, une barrière aux gaz, un matériau ignifugeant, un galet de téléphérique, un joint d'appareils électroménagers, un joint de conduites de liquides ou de gaz, un

joint de système de freinage, un tuyau, une gaine, un câble, un support de moteur, une bande de convoyeur, une courroie de transmissions ou, de préférence, un pneumatique.

37- Pneumatique selon la revendication 36 pour les vehicules poids lourds, en particulier pour les camions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/005554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/36 C08K5/5419 C08K9/06 C08L7/00 C08L9/00
C09C3/12
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)
C08K C08L C09C

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/016215 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; VALERO REMI [FR]; HERNANDEZ JULIEN [FR]) 27 February 2003 (2003-02-27) cited in the application claims 17-48 page 20, line 6 - line 15 page 38; table 5 -----	1-37
A	EP 1 818 186 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 15 August 2007 (2007-08-15) page 10; example 3 page 5, paragraph 37 claims 1-12 -----	1-37

☐ 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 March 2012	13/03/2012

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/005554

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03016215 A1	27-02-2003	AU 2002341047 B2	09-11-2006
		BR 0211703 A	28-09-2004
		CA 2457769 A1	27-02-2003
		CA 2729228 A1	27-02-2003
		CN 1541186 A	27-10-2004
		CN 101412515 A	22-04-2009
		EP 1419106 A1	19-05-2004
		EP 2325141 A1	25-05-2011
		JP 4515761 B2	04-08-2010
		JP 2005500238 A	06-01-2005
		MX PA04001133 A	20-05-2004
		TW I247725 B	21-01-2006
		US 2005032965 A1	10-02-2005
		US 2010221541 A1	02-09-2010
		US 2011263784 A1	27-10-2011
		WO 03016215 A1	27-02-2003
EP 1818186 A1	15-08-2007	EP 1818186 A1	15-08-2007
		US 2007221310 A1	27-09-2007
		WO 2006059503 A1	08-06-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2011/005554

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08K3/36 C08K5/5419 C08K9/06 C08L7/00 C08L9/00
C09C3/12
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)
C08K C08L C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 03/016215 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; VALERO REMI [FR]; HERNANDEZ JULIEN [FR]) 27 février 2003 (2003-02-27) cité dans la demande revendications 17-48 page 20, ligne 6 - ligne 15 page 38; tableau 5 -----	1-37
A	EP 1 818 186 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 15 août 2007 (2007-08-15) page 10; exemple 3 page 5, alinéa 37 revendications 1-12 -----	1-37

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
7 mars 2012	13/03/2012

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

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2011/005554

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03016215 A1	27-02-2003	AU 2002341047 B2	09-11-2006
		BR 0211703 A	28-09-2004
		CA 2457769 A1	27-02-2003
		CA 2729228 A1	27-02-2003
		CN 1541186 A	27-10-2004
		CN 101412515 A	22-04-2009
		EP 1419106 A1	19-05-2004
		EP 2325141 A1	25-05-2011
		JP 4515761 B2	04-08-2010
		JP 2005500238 A	06-01-2005
		MX PA04001133 A	20-05-2004
		TW I247725 B	21-01-2006
		US 2005032965 A1	10-02-2005
		US 2010221541 A1	02-09-2010
		US 2011263784 A1	27-10-2011
		WO 03016215 A1	27-02-2003
EP 1818186 A1	15-08-2007	EP 1818186 A1	15-08-2007
		US 2007221310 A1	27-09-2007
		WO 2006059503 A1	08-06-2006