

WO 2013/152980 A1

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2013/152980 A1

(43) Date de la publication internationale
17 octobre 2013 (17.10.2013)

- (51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/057075
- (22) Date de dépôt international :
4 avril 2013 (04.04.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1253271 10 avril 2012 (10.04.2012) 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 : MAESAKA, Masayuki; Nihon Michelin Tire CO.,LTD, Patent Group, 6-1, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8176 (JP). PAGANO, Salvatore; Nihon Michelin Tire CO.,LTD, Patent Group, 6-1, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8176 (JP). WATANABE, Makiko; Nihon Michelin Tire CO.,LTD, Patent Group, 6-1, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8176 (JP).
- (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, 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, PA, 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, 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))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD, CONTAINING POTASSIUM SULFATE MICROPARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE COMPORTANT DES MICROPARTICULES DE SULFATE DE POTASSIUM

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition to be used as a tread for a tire having enhanced adhesion on molten ice, comprising at least one diene elastomer such a natural rubber and/or a polybutadiene, more than 30 pce of a liquid plasticizer, between 50 and 150 pce of a reinforcing filler such as silica and/or carbon black, between 2 and 40 pce of potassium sulfate micro-particles having a microparticle-size volumetric distribution, as measured by laser granulometry according to the ISO13320-1 standard, corresponding to the following relations: $-50 \mu\text{m} < D_{50} < 150 \mu\text{m}$; $-0.50 < S_{pan} < 1.50$, where D_{50} is the diameter of the median particle corresponding to 50% of the cumulative particle distribution; $S_{pan} = (D_{90}-D_{10}) / D_{50}$; D_{10} et D_{90} represent the particle diameter respectively corresponding to 10% and 90% of the cumulative particle distribution. The invention also relates to tread for tires comprising such a composition, and to the tires proper.

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement d'un pneumatique à adhérence améliorée sur glace fondante, comportant au moins un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel et/ou un polybutadiène, plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone, entre 2 et 40 pce de microparticules de sulfate de potassium dont la distribution volumétrique de taille des microparticules, mesurée par granulométrie laser selon la norme ISO13320-1, satisfait les relations suivantes: $-50 \mu\text{m} < D_{50} < 150 \mu\text{m}$; $-0,50 < S_{pan} < 1,50$, dans lesquelles: $-D_{50}$ est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% de la distribution cumulative des particules; $S_{pan} = (D_{90}-D_{10}) / D_{50}$; D_{10} et D_{90} représentent le diamètre de particule correspondant respectivement à 10% et à 90% de la distribution cumulative des particules. L'invention concerne également les bandes de roulement de pneumatiques incorporant une telle composition, ainsi que ces pneumatiques eux-mêmes.

- 1 -

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR
BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE COMPORTANT DES
MICROPARTICULES DE SULFATE DE POTASSIUM**

5

1. DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention est relative aux compositions caoutchouteuses utilisables comme bandes de roulement de pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de « pneumatiques hiver » aptes à rouler sur des sols recouverts de glace ou verglas sans être pourvus de clous (aussi appelés pneumatiques "studless").

Elle est plus particulièrement relative aux bandes de roulement de pneumatiques spécifiquement adaptées à un roulage sous des conditions dites de "glace fondante" rencontrées dans un domaine de températures typiquement comprises entre -5°C et 0°C. On rappelle en effet que, dans un tel domaine, la pression des pneumatiques au passage d'un véhicule provoque une fusion superficielle de la glace qui se recouvre d'un mince film d'eau nuisible à l'adhérence de ces pneumatiques.

20

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

Pour éviter les effets néfastes des clous, notamment leur forte action abrasive sur le revêtement du sol lui-même et un comportement routier notablement dégradé sur sol sec, les 25 manufacturiers de pneumatiques ont proposé différentes solutions consistant à modifier la formulation des compositions de caoutchouc elles-mêmes.

Ainsi, il a été proposé tout d'abord d'incorporer des particules solides à grande dureté, telle que par exemple du carbure de silicium (voir par exemple US 3 878 147), dont certaines viennent affleurer la surface de la bande de roulement au fur et à mesure de l'usure de cette dernière, et entrent donc en contact avec la glace. De telles particules, aptes à agir en définitive comme des micro-clous sur de la glace dure, grâce à un effet de "griffe" bien connu, restent relativement agressives vis-à-vis du sol ; elles ne sont pas bien adaptées aux conditions de roulage sur une glace fondante.

35

D'autres solutions ont donc été proposées, consistant à incorporer des poudres hydrosolubles dans la composition constitutive de la bande de roulement. De telles poudres se solubilisent plus ou moins au contact de la neige ou de la glace fondu, ce qui permet d'une part la création à la surface de la bande de roulement de pneumatique de porosités susceptibles d'améliorer l'accrochage de la bande de roulement sur le sol et d'autre part la création de

- 2 -

gorges jouant le rôle de canaux d'évacuation du film liquide créé entre le pneumatique et le sol. Dans tous ces exemples, la solubilité à très basse température et dans un temps très court de la poudre utilisée est un facteur essentiel au bon fonctionnement de la bande de roulement. Si la poudre n'est pas soluble dans les conditions d'utilisation du pneumatique, les fonctions précitées (création de microporosités et de canaux d'évacuation de l'eau) ne sont pas remplies et l'adhérence n'est pas améliorée. Un inconvénient connu de ces solutions est qu'elles peuvent toutefois pénaliser le renforcement des compositions de caoutchouc (et donc leur résistance à l'usure) ou leur hystérèse (et donc leur résistance au roulement).

La demande de brevet WO 2010/009850 déposée par les Demandereuses a décrit une composition de caoutchouc spécifique, apte à générer une microrugosité de surface efficace grâce à des microparticules hydrosolubles de sulfate de magnésium, et qui permet d'améliorer l'adhérence sur glace des bandes de roulement et des pneumatiques les comportant, sous conditions de glace fondante, sans pénaliser les propriétés de renforcement et d'hystérèse.

Dans un premier temps, ces microparticules hydrosolubles, protubérantes à la surface de la bande de roulement, remplissent la fonction de griffe précédemment décrite sans l'inconvénient d'être abrasives. Puis, dans un second temps, après expulsion progressive de la matrice caoutchouteuse, elles libèrent des microcavités qui jouent le rôle de volume de stockage et de canal d'évacuation du film d'eau à la surface de la glace ; dans ces conditions, le contact entre la surface de la bande de roulement et la glace n'est plus lubrifié et le coefficient de friction est ainsi amélioré.

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Toutefois, au cours de leurs recherches, les Demandereuses ont constaté de manière inattendue que ces bandes de roulement à base de microparticules de sulfate de magnésium pouvaient, sur le pneumatique final à l'état cuit (réticulé) et selon les conditions d'usage de ce dernier, absorber une certaine quantité d'eau. Or, des prises d'eau relativement importantes sont préjudiciables au poids des pneumatiques ; en outre, l'eau absorbée est susceptible de migrer par la suite dans la structure interne du pneumatique, ce qui n'est pas souhaitable on le sait pour le fonctionnement et l'endurance globale des compositions de caoutchouc et des pneumatiques.

Poursuivant leurs recherches, les Demandereuses ont découvert une autre catégorie de sulfate hydrosoluble qui peut pallier très largement le problème de prise d'eau évoqué ci-dessus, tout en offrant une excellente adhérence sur glace fondante voire même en améliorant encore cette dernière, comparativement à la solution enseignée dans la demande WO 2010/009850.

- 3 -

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc utilisable comme bande de roulement d'un pneumatique, à base d'au moins un élastomère diénique, plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, entre 2 et 40 pce de microparticules de sulfate de potassium, cette composition étant caractérisée en 5 ce que la distribution volumétrique de taille desdites microparticules, mesurée par granulométrie laser selon la norme ISO 13320-1, satisfait les relations suivantes :

- $50 \mu\text{m} < D_{50} < 150 \mu\text{m}$;
- $0,50 < Span < 1,50$,

10

dans lesquelles :

- D_{50} est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% de la distribution cumulative des microparticules ;
- $Span = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$;
- D_{10} et D_{90} représentent le diamètre de particule correspondant respectivement à 15 10% et à 90% de la distribution cumulative des particules.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une telle composition de caoutchouc pour la 20 fabrication de bandes de roulement de pneumatiques, que ces dernières soient destinées à des pneumatiques neufs comme au rechapage de pneumatiques usagés.

L'invention a également pour objet ces bandes de roulement et ces pneumatiques eux-mêmes lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

25

Les pneumatiques 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" (par exemple 30 métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques).

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

35

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

40

- 4 -

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).

5

La composition de caoutchouc de l'invention est à base d'au moins un élastomère diénique, un agent plastifiant liquide, une charge renforçante et des microparticules de sulfate de potassium, constituants qui sont décrits en détail ci-après.

10 Par l'expression "à base de", il faut bien entendu comprendre une composition comportant le mélange des différents constituants utilisés ou le cas échéant leur produit de réaction, certains de ces constituants de base étant notamment susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

15

4.1. Elastomère diénique

Par élastomère (ou caoutchouc, les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou 20 un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, 25 ainsi que par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités 30 d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

35 On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène 40 (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène

- 5 -

(SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon ASTM D3418-82) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

Selon un mode de réalisation plus particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est majoritairement, c'est-à-dire pour plus de 50 pce (pour rappel, "pce" ou "phr" en anglais signifiant parties en poids pour cent parties d'élastomère ou caoutchouc), du caoutchouc naturel (NR) ou un polyisoprène de synthèse (IR). Plus préférentiellement, ledit caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse est alors utilisé en coupage avec un polybutadiène (BR) ayant un taux de liaisons cis-1,4 qui est de préférence supérieur à 90%.

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est majoritairement, c'est-à-dire pour plus de 50 pce, un polybutadiène (BR) ayant un taux de

- 6 -

liaisons cis-1,4 supérieur à 90%. Plus préférentiellement, ledit polybutadiène est alors utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, l'élastomère diénique utilisé est un coupage (mélange) binaire de NR (ou IR) et de BR, ou un coupage ternaire de NR (ou IR), BR et SBR. De préférence, dans le cas de tels coupages, la composition comporte entre 25 et 75 pce de NR (ou IR) et entre 75 et 25 pce de BR, auxquels peut être associé ou non un troisième élastomère (coupage ternaire) à un taux inférieur à 30 pce, notamment inférieur à 20 pce. Ce troisième élastomère est de préférence un élastomère SBR, notamment un SBR solution (dit "SSBR"). Plus préférentiellement encore, dans le cas d'un tel coupage, la composition comporte de 35 à 65 pce de NR (ou IR) et de 65 à 35 pce de BR. Le BR utilisé est de préférence un BR ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement supérieur à 95%.

Aux élastomères diéniques des compositions de l'invention pourraient être associés, en quantité minoritaire, des élastomères synthétiques autres que diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

4.2. Agent plastifiant liquide

La composition de caoutchouc de l'invention a pour autre caractéristique essentielle de comporter plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide (à 23°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère et la charge renforçante ; sa Tg est préférentiellement inférieure à -20°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C.

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout agent plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

Conviennent particulièrement les agents plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE (*Distillate Aromatic Extracts*), les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extracts*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extracts*), les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extracts*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'agent plastifiant liquide est choisi

- 7 -

dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphténiques, les huiles végétales et les mélanges de ces huiles.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le plastifiant liquide, notamment huile de pétrole, est du type non aromatique. Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminé avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant. A ce titre peut être utilisé préférentiellement un agent plastifiant liquide choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphténiques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques et les mélanges de ces huiles. Conviennent également comme huile de pétrole les huiles RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE ou les mélanges de ces huiles, qui contiennent de faibles teneurs en composés polycycliques.

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

Le taux de plastifiant liquide dans la composition de l'invention est de préférence supérieur à 40 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 50 à 100 pce.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les compositions de l'invention peuvent comporter aussi, à titre de plastifiant solide (à 23°C), une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieur à +20°C, de préférence supérieure à +30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, miscibles donc par nature dans les

- 8 -

compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". 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. 5 "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone 10 et d'hydrogène.

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

- 15 - une Tg supérieure à 20°C (plus préférentiellement entre 40 et 100°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).

20

La Tg de cette résine est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418. La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 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").

30

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 35 de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines 40 de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines

- 9 -

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 5 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 vinylnaphthalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De 10 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 15 vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 3 et 60 pce, plus préférentiellement entre 3 et 40 pce, notamment entre 5 et 30 pce.

20

Le taux d'agent plastifiant total (i.e., plastifiant liquide plus, le cas échéant, résine hydrocarbonée solide) est de préférence compris entre 40 et 100 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 50 à 80 pce.

25

4.3. Charge renforçante

On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, ou encore une charge inorganique renforçante 30 telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage.

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

35

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandes de roulement des pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375. Les noirs de carbone pourraient 40

- 10 -

être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

10 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" ou parfois charge "claire" ou 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 pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la 15 présence de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) à sa surface.

20 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à 400 m^2/g , notamment entre 60 et 300 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Evonik, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la 25 silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber. Comme exemples d'alumines renforçantes, on peut citer les alumines « Baikalox » « A125 » ou « CR125 » de la société Baïkowski, « APA-100RDX » de Condea, « Aluminoxid C » de Evonik ou « AKP-G015 » de Sumitomo Chemicals.

30 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante) est compris entre 60 et 120 pce, notamment entre 70 et 100 pce.

35 Selon un mode de réalisation particulier, la charge renforçante comprend du noir de carbone à titre majoritaire ; dans un tel cas, le noir de carbone est présent à un taux préférentiellement supérieur à 60 pce, associé ou non à une charge inorganique renforçante telle que silice en quantité minoritaire.

40 Selon un autre mode de réalisation particulier, la charge renforçante comprend une charge inorganique, notamment de la silice, à titre majoritaire ; dans un tel cas, la charge inorganique, notamment silice, est présente à un taux préférentiellement supérieur à 70 pce, associée ou

- 11 -

non à du noir de carbone en quantité minoritaire ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

5 Indépendamment de l'aspect premier de l'invention, à savoir la recherche d'une adhérence optimisée sur glace fondante, l'emploi à titre majoritaire d'une charge inorganique renforçante telle que silice est également avantageux du point de vue de l'adhérence sur sol mouillé ou enneigé.

10 Selon un autre mode de réalisation possible de l'invention, la charge renforçante comprend un coupage de noir de carbone et de charge inorganique renforçante telle que silice en des quantités voisines ; dans un tel cas, le taux de charge inorganique, notamment silice, et le taux de noir de carbone sont de préférence chacun compris entre 25 et 75 pce, plus particulièrement chacun compris entre 30 et 50 pce.

15

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des 20 organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

25

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

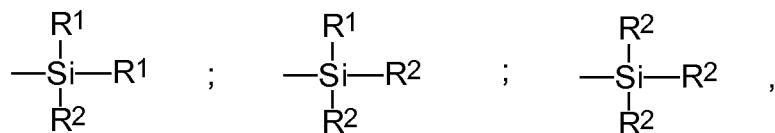
(I) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

30

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C₁-C₁₈ ou des groupements arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement des alkylènes en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;

35

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



- 12 -

dans lesquelles :

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

- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyde en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyde en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxydes en C₁-C₈ et cycloalkoxydes en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxydes en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement 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, ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le térasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = OH dans la formule (I) ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 2 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce.

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

4.4. Microparticules de sulfate hydrosoluble

- 13 -

La composition de caoutchouc de l'invention a pour autre caractéristique essentielle de comporter entre 2 et 40 pce de microparticules de sulfate de potassium.

Par microparticules, on rappellera que de manière générale doit être entendue des particules de taille micrométrique, c'est-à-dire dont la taille médiane (exprimée en poids) est comprise entre 1 µm et 1 mm, ces microparticules pouvant se présenter sous toute forme densifiée, par exemple sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes ; une présentation sous forme de poudre est ici préférée.

Ces microparticules spécifiques selon l'invention présentent une distribution de taille spécifique : elles sont caractérisées d'une part par une taille médiane spécifique (D_{50}) et d'autre part par une distribution de taille particulièrement étroite qui, toutes deux mesurées par granulométrie laser, satisfont les relations suivantes :

- $50 \mu\text{m} < D_{50} < 150 \mu\text{m}$;
- $0,50 < Span < 1,50$.

D_{50} est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% en volume de la distribution cumulative des particules, c'est-à-dire que, par volume, 50% des particules ont un diamètre inférieur à D_{50} et 50% des particules ont un diamètre supérieur à D_{50} . On préfère que la taille D_{50} soit comprise entre 75 et 125 µm, pour un compromis optimisé entre la rugosité de surface recherchée et un bon contact entre la composition de caoutchouc et la glace.

L'étroitesse de la distribution volumique de taille des particules est mesurée de manière connue par le paramètre $Span$, défini selon l'équation suivante :

$$Span = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

dans laquelle :

- D_{10} et D_{90} représentent le diamètre de particule correspondant respectivement à 10% et à 90% (en volume) de la distribution cumulative des particules ;
- D_{50} est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% (en volume) de la distribution cumulative des particules, c'est-à-dire que, par volume, 50% des particules ont un diamètre inférieur à D_{50} et 50% des particules ont un diamètre supérieur à D_{50} .

De préférence, la valeur de $Span$ est comprise entre 0,75 et 1,25.

- 14 -

Selon un autre mode préférentiel, la valeur D_{10} est supérieure à 30 µm, plus préférentiellement supérieure à 40 µm, en particulier supérieure à 50 µm. Selon un autre mode préférentiel, combiné ou non au précédent, la valeur D_{90} est inférieure à 180 µm, plus préférentiellement inférieure à 160 µm, en particulier inférieure à 150 µm.

5

D'autre part, pour l'obtention d'un compromis optimisé entre l'effet technique visé (création d'une microrugosité adaptée), la performance d'adhérence sur glace fondante et le coût, le taux de microparticules dans la composition de l'invention est de préférence compris entre 2 et 30 pce, plus préférentiellement compris entre 5 et 20 pce.

10

La répartition granulométrique en volume (ou distribution volumétrique de taille) est caractérisée de manière connue à l'aide d'un granulomètre laser, sauf indication contraire selon la norme ISO 13320-1 (1999).

15

On utilise un granulomètre par diffraction laser « Partica LA-950V2 » de la société HORIBA, équipé de son logiciel (P2000074001H version 4.11) de traitement des données. Les paramètres de programmation du mesurage sont les suivants : utilisation du modèle de Fraunhofer ; pas de traitement préalable de l'échantillon aux ultrasons ; vitesse de circulation dans la cuve : 6 (correspond à environ 1400 tours/min) ; vitesse d'agitation dans la cellule : 6
20 (soit environ 2300 tours/min) ; laser rouge (650 nm) ; distance focale de l'objectif : 450 mm ; contrôle préalable de l'alignement du laser et mesure du bruit de fond (cuve avec éthanol).

20

Une suspension de l'échantillon à tester est tout d'abord préparée : pour cela, environ 500 mg d'échantillon sont placés dans un bécher vide (volume environ 100 ml) ; quelques gouttes d'éthanol titré à 95° sont ensuite utilisées pour mouiller l'échantillon et former une pâte ayant la consistance d'une pâte dentifrice ; enfin, 40 ml d'éthanol sont ajoutés à cette préparation qui est alors mise sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique (agitateur magnétique IKA® « RET Basic », graduation 750) pendant environ 15 s.

30

Puis la suspension ainsi obtenue est injectée peu à peu, à l'aide d'une pipette, dans la cuve de préparation du granulomètre initialement remplie d'éthanol à 95° (niveau bas, soit environ 180 ml), jusqu'à un niveau d'obscurcation de la cellule de mesure, affiché sur l'appareillage, compris entre 15 et 20% (correspondant à l'optimum de concentration). Le mesurage est réalisé immédiatement après stabilisation du niveau d'obscurcation, avec trois mesures successives sur la même préparation pour un contrôle de répétabilité. Pour valider ce premier mesurage, une nouvelle préparation (suspension) est réalisée et analysée selon le même protocole : les deux mesurages doivent être identiques (reproductibilité selon préconisations de la norme). Après chaque préparation et mesurage, la cellule et la cuve de préparation du granulomètre laser sont rincées deux fois avec de l'eau déminéralisée.

35
40

- 15 -

Les données enregistrées sont finalement exploitées par le logiciel du granulomètre qui délivre la courbe de distribution volumétrique des tailles ainsi que les caractéristiques recherchées de la distribution volumétrique (D_{10} , D_{50} , D_{90} et *Span*).

5 4.5. Additifs divers

Les compositions de caoutchouc de l'invention comportent également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatiques, notamment pour pneumatiques hiver, 10 comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), 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.

15

Ces compositions peuvent également contenir des activateurs de couplage lorsque qu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique 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 20 de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru ; ces agents sont par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

4.6. Fabrication des compositions de caoutchouc et des bandes de roulement

25

Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant 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 30 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.

35

Un procédé utilisable pour la fabrication de telles compositions comporte par exemple et de préférence les étapes suivantes :

40

- incorporer à l'élastomère diénique (ou le mélange d'élastomères diéniques), dans un mélangeur, plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce

- 16 -

- d'une charge renforçante, entre 2 et 40 pce de microparticules de sulfate de potassium, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- 5 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

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 10 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 15 est alors mélangé (phase productive) pendant quelques min, 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 diphenylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

25 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 thiiazoles 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") et 30 les mélanges de ces composés.

35 La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandréée par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable directement comme bande de roulement de pneumatique.

- 17 -

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.

5

La composition de caoutchouc selon l'invention peut constituer la totalité ou une partie seulement de la bande de roulement conforme à l'invention, dans le cas d'une bande de roulement de type composite qui serait formée de plusieurs compositions de caoutchouc de formulations différentes.

10

L'invention concerne les compositions de caoutchouc et les bandes de roulement précédemment décrites tant à l'état cru (i.e., avant cuisson) qu'à l'état cuit (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

15

5. EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

5.1. Préparation des compositions de caoutchouc

20 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge renforçante (silice et son agent de couplage associé, plus noir de carbone), l'agent plastifiant liquide, les microparticules de sulfate hydrosoluble, l'élastomère diénique (ou coupure d'élastomères diéniques) ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de 25 vulcanisation ; le mélangeur est ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase 30 productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

35

5.2. Tests de friction sur glace et tests de prise d'eau

Dans cet essai, on compare quatre compositions (notées C-0, C-1, C-2 et C-3) à base d'élastomères diéniques (coupure NR et BR à taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 95%), essentiellement renforcées par de la silice, dans lesquelles est utilisée ou non une fraction (dans

- 18 -

cet essai 20 pce) de microparticules d'un sulfate hydrosoluble de métal alcalin ou alcalino-terreux (dans cet essai, du sulfate de magnésium ou de potassium).

Les tableaux 1 et 2 donnent respectivement la formulation (en pce) des quatre compositions et
5 les paramètres décrivant la distribution volumétrique de taille des microparticules utilisées, cette distribution étant caractérisée selon la méthode détaillée précédemment. Le taux de plastifiant liquide a été ajusté dans les compositions C-1, C-2 et C-3 ceci afin de maintenir la rigidité au même niveau que celui de la composition témoin C-0 (dureté Shore A égale à environ 53 dans les quatre cas) : de manière connue, une rigidité identique est la condition
10 nécessaire à une comparaison rigoureuse des performances de roulage sur glace.

La composition C-0 est une composition témoin, typique d'une bande de roulement pour pneumatique glace ; elle est dépourvue de microparticules. La composition C-1 est la composition de référence de l'art antérieur, elle utilise 20 pce de microparticules de sulfate de magnésium (type A), similaires à celles décrites dans la demande WO 2010/009850 citée en
15 introduction du présent mémoire. La composition C-2 est une autre composition non conforme à l'invention, elle comporte quant à elle 20 pce de microparticules de sulfate de potassium (type B) similaires à celles décrites dans la demande WO 2012/085063. Dans ces compositions C-1 et C-2, la distribution volumétrique de taille de particules ne satisfait pas
20 aux exigences de la présente invention, avec une valeur de *Span* qui n'est pas comprise entre 0,5 et 1,5.

La composition C-3 est la seule composition conforme à l'invention, elle comporte 20 pce de microparticules de sulfate de potassium (type C) avec une distribution volumétrique de taille spécifique qui satisfait toutes les exigences de la présente invention, avec notamment une valeur de *Span* qui est bien comprise entre 0,5 et 1,5. Ces microparticules de type C ont été obtenues par filtration, à l'aide d'un tamisage approprié, des microparticules de type B précédentes, afin de resserrer (rendre plus étroite) de manière notable la distribution de taille.
25

30 Ces quatre compositions ont été soumises à un test laboratoire consistant à mesurer leur coefficient de friction sur glace. Le principe repose sur un patin de composition de caoutchouc glissant à une vitesse donnée (par exemple égale à 5 km/h) sur une piste de glace (température de la glace fixée à -2 °C) avec une charge imposée (par exemple égale à 3 kg/cm²). On mesure les forces générées dans le sens de l'avancement (F_x) du patin et perpendiculaire à l'avancement (F_z) ; le rapport F_x/F_z détermine le coefficient de friction de l'éprouvette sur la glace.
35

40 Ce test dont le principe est bien connu de l'homme du métier (voir par exemple demandes de brevet EP 1052270, EP 1505112 et WO 2010/009850 précitée) permet d'évaluer, dans des conditions représentatives, l'adhérence sur glace fondante qui serait obtenue lors d'un essai de

- 19 -

roulage sur un véhicule équipé de pneumatiques dont la bande de roulement est constituée des mêmes compositions de caoutchouc.

Les résultats sont exprimés dans le tableau 3, une valeur supérieure à celle de la composition témoin (C-0), arbitrairement fixée à 100, indiquant un résultat amélioré c'est-à-dire une aptitude à une distance de freinage plus courte.

Ces résultats du tableau 3 confirment tout d'abord, pour les compositions C-1 et C-2 (pour rappel, non conformes à l'invention) comparées à la composition témoin C-0, l'amélioration notable (16-17%) apportée par l'emploi de microparticules de sulfate de magnésium ou de sulfate de potassium, comme cela a été déjà enseigné par les demandes WO 2010/009850 et WO 2012/085063 précitées. Mais on constate surtout, à la lecture du tableau 3, que la composition C-3 conforme à l'invention présente encore une augmentation très nette du coefficient de friction sur glace par rapport aux compositions C-1 et C-2, pour atteindre une performance améliorée de 25% par rapport à la composition témoin (C-0) totalement dépourvue de microparticules.

Dans un deuxième temps, des éprouvettes (plaques de 10 cm sur 10 cm de côté, et d'épaisseur 1 mm) des compositions de caoutchouc C-0 à C-3 ont été soumises à un traitement humide (90% d'humidité relative) sous température élevée (65°C) pendant plusieurs jours (3 à 20 jours) ; le poids de ces éprouvettes a été mesuré avant et après stockage en vue de déterminer leur prise de masse (en %) due à l'absorption d'eau.

Les résultats sont indiqués dans le tableau 4. On note de manière inattendue que la composition C-1 connue de l'art antérieur (WO 2010/009850) présente une prise d'eau relativement importante, quelles que soient les conditions du traitement. Ce n'est pas le cas des autres compositions, en particulier de la composition selon l'invention C-3 qui (comme l'autre composition C-2 à base de sulfate de potassium) absorbe beaucoup moins d'eau que la composition C-1 (à base de sulfate de magnésium), de 5 à 12,5 fois moins pour les conditions du tableau 3.

En conclusion, la composition de caoutchouc conforme à l'invention, grâce à l'incorporation de microparticules de sulfate de potassium présentant une distribution volumétrique de taille étroite et spécifique, offre aux pneumatiques et à leurs bandes de roulement d'une part une excellente stabilité à l'humidité, d'autre part une performance d'adhérence sur glace qui est encore notablement améliorée par rapport aux compositions de caoutchouc de l'art antérieur. Ainsi, à performance d'adhérence sur glace identique, on peut aussi envisager de réduire de manière notable la quantité de microparticules dans les compositions de bandes de roulement, comparativement à ces compositions de l'art antérieur.

5

Tableau 1

Composition N°:	C-0	C-1	C-2	C-3
BR (1)	60	60	60	60
NR (2)	40	40	40	40
silice (3)	80	80	80	80
agent de couplage (4)	5	5	5	5
microparticules type A (5)	-	20	-	-
microparticules type B (6)	-	-	20	-
microparticules type C (7)	-	-	-	20
noir de carbone (8)	5	5	5	5
huile non aromatique (9)	50	55	55	55
résine plastifiante (10)	15	15	15	15
DPG (11)	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2	1.2	1.2
acide stéarique	1	1	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5	1.5	1.5
antioxydant (12)	2	2	2	2
Soufre	2	2	2	2
accélérateur (13)	1.7	1.7	1.7	1.7

- (1) BR avec 97% de cis 1-4 ($T_g = -104^\circ\text{C}$) ;
 (2) Caoutchouc naturel (peptisé) ;
 (3) silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS"
 (BET et CTAB : environ $160 \text{ m}^2/\text{g}$);
 (4) agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Evonik) ;
 (5) sulfate de magnésium ("MN-00" de la société Umai Kasei)
 (6) sulfate de potassium ("KSO-25" de la société Ueno Seiyaku) ;
 (7) sulfate de potassium ("KSO-25" après filtration) ;
 (8) grade ASTM N234 (société Cabot) ;
 (9) huile MES ("Catenex SNR" de Shell) ;
 (10) résine haute T_g C5/C9 ("Escorez ECR 273" de la société Exxon)
 (11) diphenylguanidine ("Perkacit DPG" de la société Flexsys) ;
 (12) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylénediamine
 ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys);
 (13) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide
 ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

10

15

20

25

Tableau 2

Microparticules	A	B	C
D_{10}	20	17.5	52
D_{50}	95	115	114
D_{90}	180	260	195
<i>Span</i>	1.7	2	1.2

5

Tableau 3

Composition :	C-0	C-1	C-2	C-3
Friction sur glace (-2°C)	100	116	117	125

10

Tableau 4

Prise de masse (en %) après traitement humide (65°C et 90% d'humidité relative)	C-0	C-1	C-2	C-3
Après 3 jours	+0.8%	+6.1%	+1.0%	+1.1%
Après 6 jours	+1.0%	+8.0%	+1.1%	+1.1%
Après 9 jours	+1.1%	+11.1%	+1.2%	+1.2%
Après 20 jours	+1.2%	+15.0%	+1.3%	+1.2%

15

REVENDICATIONS

5 **1.** Composition de caoutchouc utilisable notamment comme bande de roulement d'un pneumatique, à base d'au moins un élastomère diénique, plus de 30 pce d'un agent plastifiant liquide, entre 50 et 150 pce d'une charge renforçante, entre 2 et 40 pce de microparticules de sulfate de potassium, caractérisée en ce que la distribution volumétrique de taille desdites microparticules, mesurée par granulométrie laser selon la norme ISO 13320-1, satisfait les
10 relations suivantes :

- $50 \mu\text{m} < D_{50} < 150 \mu\text{m}$;
- $0,50 < Span < 1,50$,

15 dans lesquelles :

- D_{50} est le diamètre de la particule médiane correspondant à 50% de la distribution cumulative des particules ;
- $Span = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$;
- D_{10} et D_{90} représentent le diamètre de particule correspondant respectivement à 10% et à 90% de la distribution cumulative des particules.

20 **2.** Composition selon la revendication 1, dans laquelle :

25 $75 \mu\text{m} < D_{50} < 125 \mu\text{m}$.

30 **3.** Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

35 $0,75 < Span < 1,25$.

40 **4.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle :

45 $D_{10} > 30 \mu\text{m}$.

50 **5.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle :

55 $D_{90} < 180 \mu\text{m}$.

60 **6.** Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le taux de microparticules est compris entre 2 et 30 pce.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'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.

8. Composition selon la revendication 7, comportant plus de 50 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.

10 9. Composition selon la revendication 7, comportant plus de 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.

15 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la charge renforçante comprend, à titre de charge majoritaire, du noir de carbone, le taux de noir de carbone étant de préférence supérieur à 60 pce.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle la charge renforçante comprend, à titre de charge majoritaire, une charge inorganique renforçante, le taux de charge inorganique renforçante étant de préférence supérieur à 70 pce.

20

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le taux de charge renforçante totale est compris entre 60 et 120, de préférence entre 70 et 100 pce.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

30

14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle le taux de plastifiant liquide est supérieur à 40 pce, de préférence compris dans un domaine de 50 à 100 pce.

35

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comportant une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieure à 20°C.

40

16. Composition selon la revendication 15, dans laquelle la résine hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les

- 24 -

résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines.

17. Composition selon les revendications 15 ou 16, dans laquelle le taux de résine hydrocarbonée est compris entre 3 et 60 pce.

18. Bande de roulement de pneumatique comportant une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 17.

10 19. Pneumatique comportant une bande de roulement selon la revendication 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/057075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08K3/00	C08K3/24	C08L21/00	B60C1/00	C08L7/00
	C08L9/00				

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 B60C

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	FR 2 969 629 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 June 2012 (2012-06-29) page 2, line 39 - page 3, line 26 page 10, line 19 - page 11, line 3 examples C-2; table 1 -----	1-19
A	WO 2011/073188 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAESAKA MASAYUKI [JP]) 23 June 2011 (2011-06-23) page 2, lines 20-32 page 11, line 35 - page 12, line 2 page 12, lines 22-40 page 13, lines 7-15 examples C-2; table 1 ----- -/-	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

25 April 2013

10/05/2013

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
--	--------------------

Denis, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/057075

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 743 919 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 17 January 2007 (2007-01-17) page 2, paragraph 5-9 page 3, paragraphs 16,18 -----	1-19
A	JP 2001 026678 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 30 January 2001 (2001-01-30) abstract -----	1-19
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/057075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2969629	A1 29-06-2012	FR 2969629 WO 2012085063	A1 A1	29-06-2012 28-06-2012

WO 2011073188	A1 23-06-2011	CA 2784438 EA 201290523 EP 2512826 FR 2956118 WO 2011073188	A1 A1 A1 A1 A1	23-06-2011 28-12-2012 24-10-2012 12-08-2011 23-06-2011

EP 1743919	A1 17-01-2007	EP 1743919 KR 20070009401 US 2007015861	A1 A A1	17-01-2007 18-01-2007 18-01-2007

JP 2001026678	A 30-01-2001	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/057075

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	INV. C08K3/00	C08K3/24	C08L21/00	B60C1/00	C08L7/00
		C08L9/00			

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 B60C

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X, P	FR 2 969 629 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 29 juin 2012 (2012-06-29) page 2, ligne 39 - page 3, ligne 26 page 10, ligne 19 - page 11, ligne 3 exemples C-2; tableau 1 -----	1-19
A	WO 2011/073188 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAESAKA MASAYUKI [JP]) 23 juin 2011 (2011-06-23) page 2, ligne 20-32 page 11, ligne 35 - page 12, ligne 2 page 12, ligne 22-40 page 13, ligne 7-15 exemples C-2; tableau 1 -----	1-19

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

25 avril 2013

10/05/2013

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

Denis, Cécile

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/057075

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	EP 1 743 919 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 17 janvier 2007 (2007-01-17) page 2, alinéa 5-9 page 3, alinéas 16,18 -----	1-19
A	JP 2001 026678 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 30 janvier 2001 (2001-01-30) abrégé -----	1-19
2		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/057075

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2969629	A1 29-06-2012	FR 2969629 A1 WO 2012085063 A1	29-06-2012 28-06-2012

WO 2011073188	A1 23-06-2011	CA 2784438 A1 EA 201290523 A1 EP 2512826 A1 FR 2956118 A1 WO 2011073188 A1	23-06-2011 28-12-2012 24-10-2012 12-08-2011 23-06-2011

EP 1743919	A1 17-01-2007	EP 1743919 A1 KR 20070009401 A US 2007015861 A1	17-01-2007 18-01-2007 18-01-2007

JP 2001026678	A 30-01-2001	AUCUN	
