



(51) Classification internationale des brevets :
B60C 19/00 (2006.01) C08K 7/22 (2006.01)
C08J 3/205 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/080356

(22) Date de dépôt international :
9 décembre 2016 (09.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562104 10 décembre 2015 (10.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : ARAUJO DA SILVA, José-Carlos; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). VEGI, Garry; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(74) Mandataire : CASALONGA; Casalonga & Associés, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR MANUFACTURING A TYRE CONTAINING MICROCAPSULES, AND SAID TYRE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN PNEUMATIQUE CONTENANT DES MICROCAPSULES ET PNEUMATIQUE

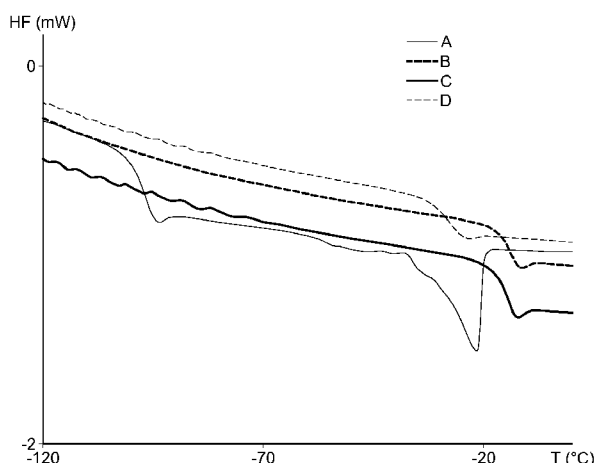


Figure 1

(57) Abstract : One subject of the invention is a process for manufacturing a tyre, one of the portions of the tyre being based on an elastomer composition comprising an elastomer matrix and microcapsules, the elastomer matrix comprising at least 0 phr of a thermoplastic elastomer, and the microcapsules being constituted of a polymer wall coating one or more active products, said process comprising a step of adding microcapsules to the elastomer matrix, then mixing at a mixing temperature T_{mixing} at which the microcapsules retain their physical and chemical integrity, it being understood that the microcapsules also retain their physical and chemical integrity at the end of the tyre manufacturing process. The invention also relates to a tyre with one of the portions of the tyre being based on an elastomer composition comprising an elastomer matrix and microcapsules, the elastomer matrix comprising at least 50 phr of at least one thermoplastic elastomer, and the microcapsules being constituted of a crosslinked polymer wall coating one or more active products, the boiling temperature or decomposition temperature of the active product(s) of the microcapsules being at least 30°C above the glass transition temperature or where appropriate at least 30°C above the melting temperature of the thermo-

plastic block(s) of the thermoplastic elastomer.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un pneumatique, une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins une partie d'un élastomère thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique enrobant un ou plusieurs produits actifs, ledit procédé comprenant une étape d'ajout des microcapsules à la matrice élastomérique puis de mélange à une température de mélange $T_{\text{mélange}}$ à laquelle les microcapsules conservent leur intégrité physique et chimique, étant entendu que les microcapsules conservent également leur intégrité physique et chimique à la fin du procédé de fabrication du pneumatique. L'invention concerne également un pneumatique avec une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique réticulée enrobant un ou plusieurs produits actifs, la température d'ébullition ou de décomposition du ou des produits actifs des microcapsules étant supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique.

PROCEDE DE FABRICATION D'UN PNEUMATIQUE CONTENANT DES MICROCAPSULES ET PNEUMATIQUE

5 La présente invention est relative à un procédé de fabrication d'un pneumatique contenant des microcapsules qui contiennent un ou plusieurs produits actifs.

 La présente invention concerne également un pneumatique pouvant être obtenu à partir de ce procédé.

10 Un objectif constant des manufacturiers de pneumatique est d'améliorer les propriétés des pneumatiques (rigidité, adhérence, etc), si possible, tout en conservant une bonne processabilité des pneumatiques.

 Dans cette optique, il peut être souhaitable de développer des
15 pneumatiques avec libération contrôlée d'un produit actif sous sollicitation mécanique.

 Ce produit actif peut notamment être un agent de protection tel qu'un antioxydant pour protéger l'intérieur du pneumatique, et en particulier les armatures de renforcement du sommet de ces
20 pneumatiques, encore appelées « ceintures », de l'oxydation par l'oxygène de l'air.

 Il peut également être une huile plastifiante ou une résine plastifiante pour améliorer les propriétés dynamiques du pneumatique sur sa surface externe.

25 Par conséquent, une des solutions envisagées pour obtenir la libération contrôlée d'un produit actif est l'incorporation de microcapsules contenant ce produit dans la composition élastomérique.

 Cependant, l'utilisation de mélanges contenant des microcapsules qui cassent et libèrent leur produit actif sous
30 sollicitation mécanique n'était pas envisageable jusqu'à présent, car le niveau de cisaillement subi par les microcapsules lors des étapes de mélangeage au cours de la préparation de la composition de pneumatique se révèle supérieur aux niveaux de cisaillement subi par celles-ci lorsque le mélange est sollicité en usage pneumatique.

Ainsi, la conséquence directe est la rupture des microcapsules lors de la préparation du pneumatique et non pendant son utilisation, et donc la libération immédiate de tout le produit actif dans le mélange. Celui-ci n'est alors plus disponible pendant la durée de vie
5 du pneumatique. On perd ainsi l'avantage d'une libération contrôlée.

La résistance des microcapsules peut être améliorée en réduisant le diamètre de celles-ci. Cependant, lorsque l'on utilise de très petites capsules, celles-ci ne cassent plus lorsque le mélange est sollicité en usage pneumatique.

10 L'enjeu est donc de minimiser les efforts de cisaillement subis par le mélange lors des étapes de mélangeage, afin de conserver l'intégrité des microcapsules dans le mélange, tout en conservant la possibilité de les rompre lorsque le mélange est sollicité en condition d'usage pneumatique. De plus, il est préférable de ne pas modifier
15 l'outil industriel et donc d'adapter le mélange élastomérique pour diminuer le cisaillement lors de la confection des compositions.

Il a maintenant été découvert, de manière surprenante, que ce résultat pouvait être obtenu avec une composition spécifique comprenant une matrice élastomérique comprenant majoritairement au
20 moins un élastomère thermoplastique, et des microcapsules contenant le produit actif, et un procédé particulier de préparation de cette composition.

Par conséquent, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un pneumatique, au moins une des parties du
25 pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique qui comprend au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et les microcapsules étant constituées
30 d'une paroi polymérique enrobant un ou plusieurs produits actifs, ledit procédé comprenant une étape d'ajout des microcapsules à la matrice élastomérique puis de mélange à une température de mélange $T_{\text{mélange}}$ à laquelle les microcapsules conservent leur intégrité physique et chimique, étant entendu que les microcapsules conservent également

leur intégrité physique et chimique à la fin du procédé de fabrication du pneumatique.

5 Ce procédé permet de fabriquer un pneumatique comprenant des microcapsules qui sont intègres physiquement et chimiquement à la fin du processus de fabrication mais qui peuvent être cassées lors d'une sollicitation mécanique.

10 Par conséquent, ce procédé permet de fabriquer un pneumatique à libération contrôlée d'un produit actif pendant son utilisation. Il est ainsi possible, par exemple, d'allonger sa durée de vie (cas où le produit actif est un agent de protection tel qu'un antioxydant), ou d'améliorer ses propriétés dynamiques (cas où le produit actif est une huile plastifiante ou une résine plastifiante).

15 Ainsi, l'invention a également pour objet un pneumatique avec au moins une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique qui comprend au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique réticulée
20 enrobant un ou plusieurs produits actifs, la température d'ébullition ou de décomposition du ou des produits actifs des microcapsules étant supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique.

25 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description, des exemples de réalisations qui suivent et de la figure unique qui représente un thermogramme DSC, montrant la variation du flux de chaleur (Heat Flow - HF) en fonction de la température, de différentes compositions élastomériques.

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

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 Par l'expression une des parties du pneumatiques étant « à base d' » une composition élastomérique, il faut entendre que la partie du pneumatique concernée comporte un mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés dans la composition élastomérique, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des
10 différentes phases de fabrication de la partie concernée, en particulier au cours de sa réticulation et/ou de sa vulcanisation.

Par « matrice élastomérique » au sens de la présente invention, on entend l'ensemble des élastomères (ou caoutchoucs) de la composition élastomérique, qu'ils soient thermoplastiques ou non.
15 Ainsi, la matrice élastomérique peut notamment être constituée d'un seul élastomère mais aussi d'un coupage de deux ou de plusieurs élastomères.

Dans la présente demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour 100 parties en poids du ou des élastomères de la composition considérée, c'est-à-dire du poids total du ou des élastomères, qu'ils soient thermoplastiques ou non thermoplastiques, présents dans la composition considérée. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère de la
20 composition considérée.
25

Par « microcapsule », on entend une particule réservoir constitué d'un cœur de produit(s) actif(s) gazeux, liquide(s) ou solide(s), entouré d'une membrane solide (ou paroi) continue de matériau enrobant.

30 Les microcapsules de la présente invention ont généralement un diamètre compris entre 1 et 100 μm .

Par « produit actif » au sens de la présente invention, on entend un produit différent de l'air, susceptible de conserver ou de modifier les propriétés des mélanges ou d'une partie des mélanges constitutifs

du pneumatique, ou encore de servir d'indicateur d'utilisation du pneumatique ou d'une partie du pneumatique le contenant.

Par élastomère thermoplastique (TPE), on entend, de manière connue, un polymère de structure intermédiaire entre un polymère thermoplastique et un élastomère.

Un élastomère thermoplastique est constitué d'une ou plusieurs séquences rigides « thermoplastiques » reliées à une ou plusieurs séquences souples « élastomères ». Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés.

Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base.

Par « les microcapsules conservent leur intégrité physique ou chimique », on entend que les microcapsules n'ont pas subi d'altération de leur forme, de leur composition, ou de leur taille.

Ainsi, comme vu précédemment, le procédé de fabrication selon l'invention comprend une étape d'ajout des microcapsules à la matrice élastomérique.

Le ou les élastomères thermoplastiques constitutifs de la matrice élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre (notée M_n) allant de 30 000 à 500 000 g/mol, de préférence allant de 40 000 à 400 000 g/mol.

La masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) d'un élastomère thermoplastique est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/L ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 μm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 mL/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL » (« HMW7 », « HMW6E » et deux « HT6E »). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de

100 μ L. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ». Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe
5 d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

L'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$ avec M_w masse moléculaire moyenne en poids) du ou des élastomères thermoplastiques constitutifs de la matrice élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention est de préférence inférieur à 3 ; plus
10 préférentiellement l'indice de polydispersité est inférieur à 2 et encore plus préférentiellement inférieur à 1,5.

De manière préférée, le ou les élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique sont choisis parmi les élastomères thermoplastiques essentiellement insaturés.

15 On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère thermoplastique dont les blocs élastomères sont issus au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en mole). Dans la catégorie des élastomères
20 thermoplastiques « essentiellement insaturés », on entend en particulier par élastomère thermoplastique « fortement insaturé » un élastomère thermoplastique dont les blocs élastomères ont un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50 %.

De manière tout particulièrement préférée, le ou les
25 élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique sont choisis parmi les copolymères de styrène et d'isoprène et/ou de butadiène, et en particulier l'élastomère thermoplastique de la matrice élastomérique est un copolymère triblocs styrène-isoprène-styrène (SIS), styrène-butadiène-styrène (SBS) ou styrène-butadiène/isoprène-styrène (SBIS).
30

Le ou les élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique ont une teneur d'au moins 50 pce, c'est-à-dire qu'il représente au moins 50 % en poids du poids total de la matrice élastomérique.

De manière préférée dans la présente invention, la teneur en élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique varie de 70 à 100 pce, de préférence varie de 90 à 100 pce dans la composition élastomérique utilisable selon l'invention.

5 De manière particulièrement préférée dans la présente invention, le ou les élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique sont les seuls élastomères de la composition élastomérique utilisable selon l'invention.

10 Néanmoins, la composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut comprendre d'autres élastomères.

A titre d'autres élastomères présents dans la matrice élastomérique en complément des élastomères thermoplastiques, on peut notamment citer les élastomères diéniques.

15 Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris, de manière connue, un ou plusieurs élastomères issus au moins en partie (i.e ; un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

20 Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ».

On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en mole). 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 %.

30 C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains copolymères de diènes et d'alpha-oléfin type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15 %).

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique, quelle que soit la catégorie ci-dessus, susceptible d'être utilisé dans la matrice élastomérique utilisable selon l'invention :

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

(b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le
20 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial « vinyle-toluène », le para-
25 tertibutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères diéniques précédemment cités (catégorie (b)) peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères
30 peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en

dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4 % et 80 % ou ceux ayant une teneur (% molaire) 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 (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur (% molaire) 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) 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 (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur (% molaire) 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.

A titre d'autres élastomères présents dans la matrice élastomérique en complément du ou des élastomères thermoplastiques, on peut aussi citer les élastomères isopréniques.

Par « élastomère isoprénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents
5 copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de
10 synthèse ; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90 %, plus préférentiellement encore supérieur à 98 %.

Comme expliqué précédemment, les microcapsules utilisables
15 dans le procédé selon l'invention sont constituées d'une paroi polymérique enrobant un ou plusieurs produits actifs.

De manière préférée, la paroi polymérique des microcapsules est réticulée.

La paroi polymérique des microcapsules est généralement
20 constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les résines thermodurcissables et les élastomères thermoplastiques, de préférence la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'un ou de plusieurs polymères choisis parmi les résines thermodurcissables.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, la paroi
25 polymérique des microcapsules est constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les résines thermodurcissables.

Ainsi, de manière préférée dans ce premier mode, les résines thermodurcissables sont choisies parmi les résines polyépoxydes, les résines mélamine-formaldéhyde, les résines phénol-formaldéhyde, les
30 résines urée-formaldéhyde, les résines polyuréthannes, les résines polyesters insaturés, les résines vinyl esters, les résines polyimides, les résines diallyle phthalates, les résines allyle diglycole carbonates, et les résines polyorganosiloxanes, plus préférentiellement la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'une résine mélamine-

formaldéhyde, phénol-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde et encore plus préférentiellement la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'une résine phénol-formaldéhyde.

5 Dans un second mode de réalisation de l'invention, la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les élastomères thermoplastiques.

10 Ainsi, de manière préférée dans ce second mode, les élastomères thermoplastiques sont choisis parmi les copolymères blocs styréniques (TPS), les polyuréthannes (TPU), les élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV), les polyoléfines (TPO), les polyamides (TPA), les polyéthers blocs amides (PEBA) et les copolyester-éthers (TPC).

15 Le ou les produits actifs sont avantageusement choisis parmi les agents de protection, les huiles plastifiantes, les résines plastifiantes, les parfums, les colorants, les élastomères diéniques, les élastomères thermoplastiques autres que celui de la matrice élastomérique et éventuellement de la paroi élastomérique, et les mélanges de ces produits, et de préférence, le ou les produits actifs sont choisis parmi les agents de protection, les huiles plastifiantes et
20 les résines plastifiantes.

A titre d'huiles plastifiantes et de résines plastifiantes conviennent notamment celles décrites par la suite dans la description concernant les huiles plastifiantes et les résines plastifiantes éventuellement présentes dans la composition élastomérique.

25 Par agents de protection, on entend de manière connue les antioxydants, les antiozonants, les stabilisants vis-à-vis de la lumière, les absorbeurs UV et leurs mélanges.

30 Parmi les antioxydants, on peut citer les dérivés des phénols encombrés, des p-phénylènediamines, de la quinoléine, des phosphites, de l'hydroxylamine, des thioéthers ainsi que leurs associations ou mélanges.

A titre d'antioxydants conviennent notamment le pentaérythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate) (Irganox 1010), l'octadécyl-3-(3,5-di-tert-

butyl-4-hydroxyphényl)-propionate (Irganox 1076), les dérivés de la quinoléine (« TMQ »), le tris(2,4-ditert-butylphényl)phosphite (Irgafos 168), le 2-méthyl-4,6-bis(octylsulfanylméthyl)phénol (Irganox 1520) et le 2,6-di-tert-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylamino)phénol (Irganox 565).

A titre à la fois d'antioxydants et d'antiozonants conviennent notamment le N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (« I-PPD ») ou N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (« 6-PPD ») et le 2,4,6-tris-(N-1,4-diméthylpentyl-p-phénylènediamino)-1,3,5-triazine (Durazone 37).

A titre d'antiozonants conviennent notamment les cires antiozone tel que la cire ozone C32 ST.

A titre de stabilisants vis-à-vis de la lumière conviennent notamment le butanedioic acid diméthylester polymère avec 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridine éthanol (Tinuvin 622) et le propanedioic acid, [[3,5-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-hydroxyphényl]méthyl]butyl-, bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridinyl) ester (Tinuvin 144).

A titre d'absorbeurs UV conviennent notamment le phénol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl) (Tinuvin 234) et le 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-6-dodécyl-4-méthylphénol (Tinuvin 571).

De manière préférée, le ou les produits actifs ne sont pas des agents gonflants.

Une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules tels que définis précédemment est suffisante pour mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

Cependant, la composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut comprendre d'autres constituants.

Ainsi, la composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges.

Le terme « charge » selon l'invention regroupe les charges renforçantes, les charges semi-renforçantes et les charges inertes.

On entend par charges renforçantes au sens de la présente invention, tout type de charges connues pour ses capacités à renforcer une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone ou bien encore une charge inorganique renforçante.

Ainsi dans la présente invention, la composition élastomérique peut comprendre de 1 à 160 pce de noir de carbone.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les 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 ASTI), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772), voire même N990.

Bien entendu, on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents.

Dans la composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention, le noir de carbone peut constituer la seule charge de la composition.

La composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut aussi comprendre, outre le noir de carbone, une ou plusieurs charges additionnelles.

Cette ou ces charges additionnelles peuvent être choisies parmi les charges renforçantes autres que du noir de carbone, les charges semi-renforçantes et les charges inertes.

Ainsi la composition élastomérique dans le procédé selon l'invention peut aussi comprendre une ou des charges inorganiques renforçantes.

Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » voire « charge non-noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de

carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition élastomérique 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 présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

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

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 $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS »), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Enfin, 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.

La présence d'une charge renforçante inorganique ou d'une charge renforçante d'une autre nature recouverte d'une couche
5 inorganique ou comportant à sa surface des sites fonctionnels, dans une composition élastomérique nécessite généralement l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

On rappelle ici que par « agent de couplage » on entend, de
10 manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (ou d'une autre nature comme vu ci-dessus) et l'élastomère.

De tels agents de couplage, notamment silice/élastomère ont été décrits dans un très grand nombre de documents, les plus connus
15 étant des organosilanes bifonctionnels porteurs de fonctions alkoxyle (c'est-à-dire, par définition, des « alkoxysilanes ») et de fonctions capables de réagir avec l'élastomère telles que par exemple des fonctions polysulfure.

Comme vu précédemment, la ou les charges additionnelles
20 éventuellement présentes dans la composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peuvent être choisies parmi les charges semi-renforçantes.

Les charges semi-renforçantes ne sont pas capables de renforcer à elles seules une composition élastomérique destinée à la
25 fabrication de pneumatiques, en d'autres termes elles ne sont pas aptes à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, cependant elles permettent une augmentation du module en traction d'une composition élastomérique dans laquelle elles sont incorporées, c'est pourquoi on les nomme
30 « semi-renforçantes ».

A titre de charge semi-renforçante éventuellement présente au sens de la présente invention, on peut notamment citer le graphite.

Par graphite, on entend de manière générale un ensemble de feuillets hexagonaux non compacts d'atomes de carbone : les

graphènes. Le graphite, système cristallin hexagonal, présente un empilement de type ABAB où le plan B est translaté par rapport au plan A ; il appartient au groupe cristallin : groupe d'espace P63/mmc.

5 Le graphite ne peut pas être considéré comme une charge renforçante contrairement au noir de carbone ou à la silice. Il permet simplement une augmentation du module en traction d'une composition élastomérique dans laquelle il est incorporé mais ne permet pas de renforcer cette composition.

10 Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par graphite susceptible d'être utilisé selon l'invention :

(a) tout graphite naturel, associé aux roches affectées par le métamorphisme, après séparation des impuretés accompagnant les veines de graphite et après broyage ;

15 (b) tout graphite naturel expansable thermiquement, i.e. dans lequel est intercalé un composé chimique à l'état liquide, par exemple un acide, entre ses plans de graphène ;

(c) tout graphite naturel expansé, ce dernier étant réalisé en deux temps : intercalation d'un composé chimique à l'état liquide, par exemple un acide, entre les plans de graphène d'un graphite naturel par traitement chimique et expansion à haute température ;

20 (d) tout graphite synthétique obtenu par graphitisation de coke de pétrole.

La composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut contenir un seul graphite ou un mélange de plusieurs graphites, ainsi on peut avoir un coupage de graphite naturel et/ou de graphite expansé et/ou de graphite synthétique.

Le graphite tel que défini précédemment, peut se présenter sur un plan morphologique sous une forme lamellaire ou non.

De manière préférée, le graphite utilisable selon l'invention se présente sous forme lamellaire.

30 Comme vu précédemment, la ou les charges additionnelles peuvent être choisies parmi les charges inertes.

La ou les charges inertes utilisables selon l'invention peuvent être choisies parmi la craie, l'argile, la bentonite, le talc, le kaolin,

des microbilles de verre, des paillettes de verre (« glass flakes » en anglais) et un mélange de ces composés.

5 Dans la présente invention, le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire.

De manière plus particulièrement préférée, le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge de la composition élastomérique.

10 La composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut comprendre en outre un agent plastifiant, en plus de l'éventuel agent plastifiant (huile et/ou résine) utilisé comme produit actif dans les microcapsules.

15 De manière connue de l'homme du métier, un « agent plastifiant » par définition est un composé liquide ou solide à température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) compatible, c'est-à-dire miscible au taux utilisé avec la composition élastomérique à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

20 De manière préférée dans la présente invention, l'agent plastifiant est choisi parmi les huiles plastifiantes et les résines plastifiantes.

Par définition, une huile plastifiante (aussi appelée plastifiant liquide) est liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

25 Cette ou ces huiles plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse faible, inférieure à -20°C (T_g, mesurée selon ASTM D3418), de préférence inférieure à -40°C.

Les températures de transition vitreuse sont mesurées de manière connue par DSC (« Differential Scanning Calorimetry ») selon la norme ASTM D3418.

30 A titre d'huile plastifiante utilisable dans le procédé selon l'invention, on peut utiliser toutes les huiles dites « d'extension » qu'elles soient de nature aromatique ou non-aromatique connues pour leurs propriétés plastifiantes vis-à-vis des élastomères utilisés dans la présente invention.

Conviennent particulièrement les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphéniques, 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.

Conviennent également les polymères liquides issus de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène et d'isoprène, les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène, et les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, plus préférentiellement de 1000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités notamment les produits « Ricon » de la société Sartomer.

Conviennent également les huiles polyisobutylènes fonctionnalisées ou non, ayant une masse moléculaire comprise entre 200 g/mol et 40 000 g/mol.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont des huiles végétales (telles que huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abricot, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin, et les mélanges de ces huiles, en particulier une huile de tournesol).

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont un éther comme par exemple les polyéthylène glycols ou les polypropylène glycols.

Conviennent également les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

5 Pour rappel, l'agent plastifiant peut aussi être choisi parmi les résines plastifiantes.

Par opposition avec les huiles plastifiantes, on entend par résine plastifiante un composé qui est solide à température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

10 Cette ou ces résines plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse, supérieure à 20°C (T_g, mesurée selon ASTM D3418), de préférence supérieure à 30°C.

De manière préférée, les résines plastifiantes utilisables selon l'invention sont des résines plastifiantes hydrocarbonées.

15 Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de « plastifiantes ».

20 Ces résines plastifiantes hydrocarbonées présentent généralement une température de transition vitreuse supérieure à 20°C et une température de ramollissement inférieure à 170°C.

Les températures de ramollissement (« softening point ») sont mesurées selon la norme ASTM E-28.

25 Ces résines ont été largement décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé « Hydrocarbon Resins » de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. « Rubber Tires and Mechanical Goods »).

30 Elles peuvent être aliphatiques, naphténiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/naphténique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou naphténiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, elles sont connues aussi sous le nom de résines de pétrole).

Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué
5 par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères de terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C5, les résines
10 d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines, utilisables seules ou en combinaison avec un plastifiant liquide, par exemple une huile MES ou TDAE (Voir par exemple les demandes WO2005/087859, WO2006/061064 ou
15 WO2007/017060).

Les résines préférentielles ci-dessus sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement. Par exemple parmi les résines plastifiantes disponibles commercialement et à base de résines terpéniques, on peut citer une résine polyalphapinène
20 commercialisée par Hercules Inc. of Wilmington, DE sous la dénomination Resin R2495. La Resin R2495 a une masse moléculaire d'environ 932, une température de ramollissement d'environ 135°C et une transition vitreuse d'environ 91°C. Une autre résine conforme est la Dercolyte L120 commercialisée par la société DRT en France. La
25 Dercolyte L120 est une résine polyterpène-limonène ayant une masse molaire moyenne en nombre d'environ 625 g/mol, une masse molaire moyenne en poids d'environ 1010 g/mol, un indice de polydispersité I_p d'environ 1,6 ; une température de ramollissement d'environ 119°C et une transition vitreuse d'environ 72°C. La Sylvares TR 7125 et/ou
30 Sylvares TR 5147 sont d'autres résines plastifiantes conformes vendues par Arizona Chemical Company of Jacksonville, FL. La Sylvares 7125 est une résine polylimonène ayant une masse moléculaire d'environ 1090 g/mol, une température de ramollissement d'environ 125°C et une température de transition vitreuse d'environ

73°C alors que la Sylvares TR 5147 a une masse moléculaire d'environ 945 g/mol, une température de ramollissement d'environ 120°C et une température de transition vitreuse d'environ 71°C.

Par exemple parmi les résines de copolymère coupe
5 C5/vinylaromatique, notamment coupe C5/styrène ou coupe C5/coupe C9 on peut citer les résines commercialisées par Neville Chemical Company sous les dénominations Super Nevtac 78, Super Nevtac 85 ou Super Nevtac 99, par Goodyear Chemicals sous dénomination Wingtack Extra, par Kolon sous dénominations Hikorez T1095
10 et Hikorez T1100, par Exxon sous dénominations Escorez 2101 et ECR 373.

Par exemple parmi les résines de copolymère limonène/styrène, on peut citer les résines commercialisées par DRT sous dénomination Dercolyte TS 105, par ARIZONA Chemical Company sous
15 dénominations ZT115LT et ZT5100.

A titre d'exemples d'autres résines préférentielles, on peut citer également les résines alpha-méthyl-styrène modifiées phénol. Pour caractériser ces résines modifiées phénol, on rappelle qu'il est utilisé de manière connue un indice dit « indice hydroxyle » (mesuré selon
20 norme ISO 4326 et exprimé en mg KOH/g). Les résines alpha-méthyl-styrène, notamment celles modifiées phénol, sont bien connues de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple vendues par la société Arizona Chemical sous les dénominations Sylvares SA 100 (Mn = 660 g/mol ; Ip = 1,5 ; Tg = 53°C); Sylvares SA
25 120 (Mn = 1030 g/mol ; Ip = 1,9 ; Tg = 64°C); Sylvares 540 (Mn = 620 g/mol ; Ip = 1,3 ; Tg = 36°C ; indice d'hydroxyle = 56 mg KOH/g); Silvares 600 (Mn = 850 g/mol ; Ip = 1,4 ; Tg = 50°C ; indice d'hydroxyle = 31 mg KOH/g).

La teneur en agent plastifiant dans la composition
30 élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention, en plus de l'éventuel agent plastifiant utilisé comme produit actif dans les microcapsules, varie généralement de 0 à moins de 10 pce.

La composition élastomérique utilisable dans le procédé selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels

habituellement utilisés dans les compositions élastomériques destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des agents de protection tels que antiozonants, antioxydants, des stabilisants vis-à-vis de la lumière, des absorbeurs UV, des accepteurs (par exemple 5 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 et/ou des résines vulcanisantes, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

10 Ainsi, comme vu précédemment, le procédé de fabrication selon l'invention comprend une étape d'ajout des microcapsules à la matrice élastomérique puis de mélange à une température de mélange $T_{\text{mélange}}$ à laquelle les microcapsules conservent leur intégrité physique et chimique, étant entendu que les microcapsules conservent également 15 leur intégrité physique et chimique à la fin du procédé de fabrication du pneumatique.

De manière particulièrement préférée dans la présente invention, la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est supérieure à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure à la 20 température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique et inférieure à la température de décomposition ou d'ébullition du ou des produits actifs des microcapsules.

De manière tout particulièrement préférée dans la présente 25 invention, la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique et inférieure à la température de décomposition ou d'ébullition du ou des produits actifs 30 des microcapsules.

Il est connu que les élastomères thermoplastiques comprenant au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique présentent deux pics de température de transition vitreuse (T_g , mesurée selon ASTM D3418), la température la plus basse étant

relative à la partie élastomère du copolymère à blocs, et la température la plus haute étant relative à la partie thermoplastique du copolymère à blocs. Ainsi, les blocs élastomères du copolymère à blocs se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C),
5 tandis que les blocs thermoplastiques du copolymère à blocs ont une Tg supérieure à 80°C.

La caractéristique de température de transition vitreuse (Tg) du bloc rigide thermoplastique est bien connue de l'homme du métier car elle permet notamment de choisir la température de mise en œuvre industrielle (transformation). Dans le cas spécifique d'un polymère (ou
10 d'un bloc de polymère) semi-cristallin, on peut observer une température de fusion alors supérieure à la température de transition vitreuse. Dans ce cas, c'est plutôt la température de fusion (Tf, mesurée selon ASTM D3418), qui permet de choisir la température de
15 mise en œuvre du polymère (ou bloc de polymère) considéré.

Par « température de décomposition » d'un composé, on entend la température à laquelle le composé se décompose chimiquement, c'est-à-dire certaines des liaisons chimiques du composé se rompent pour donner des composés moins complexes.

Avantageusement, lorsque la paroi polymérique des microcapsules utilisables selon l'invention est constituée d'un ou
20 plusieurs polymères choisis parmi les élastomères thermoplastiques, la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est inférieure à la température de transition vitreuse ou le cas échéant inférieure à la température de
25 fusion du ou des blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques de la paroi.

Ainsi, de manière tout particulièrement préférée, la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ varie de 80°C à 260°C, de préférence varie de 90°C à 200°C.

De manière préférée dans la présente invention, les
30 microcapsules sont ajoutées à la matrice élastomérique sous la forme d'une suspension dans l'eau, aussi appelé « slurry ».

Dans cette étape de mélange, les différents constituants de la composition de la composition élastomérique sont présents (matrice

élastomérique, microcapsules, et les éventuelles constituants additionnels : charge, plastifiants, etc) à l'exception de l'éventuel système de réticulation.

5 Cette étape de mélangeage a généralement une durée allant 1 à 15 min.

Le procédé de fabrication du pneumatique comprend généralement une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») à une plus basse température que la température $T_{\text{mélange}}$ mais supérieure à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique et inférieure à la température de décomposition ou d'ébullition du ou des produits actifs des microcapsules. Typiquement la température de la phase « productive » est inférieure à 130°C, par exemple entre 80°C et 15 120°C, et durant cette phase de finition peut être incorporé l'éventuel système de réticulation.

L'ensemble est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

Le système de réticulation proprement dit est 20 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 éventuellement s'ajouter, incorporés au cours de la première phase de mélangeage et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs 25 de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) 30 tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères thermoplastiques utilisables selon l'invention en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus

préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé « MBTS »), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « CBS »), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « DCBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « TBBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé « TBSI »), dibenzyledithiocarbamate de zinc (en abrégé « ZBEC ») et les mélanges de ces composés.

De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former une des parties ou la totalité du pneumatique.

Ainsi, de manière préférée dans le procédé selon l'invention, la au moins une des parties du pneumatique est une bande de roulement ou une couche étanche.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de fabriquer un pneumatique.

Par conséquent, l'invention a également pour objet un pneumatique avec au moins une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique qui comprend au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique réticulée enrobant un ou plusieurs produits actifs, la température d'ébullition ou de décomposition du ou des produits actifs des microcapsules étant supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique.

Comme expliqué précédemment, avec le terme « à base d' » il faut entendre que la partie du pneumatique concernée comporte un

mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés dans la composition élastomérique, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la partie
5 concernée, en particulier au cours de sa réticulation et/ou de sa vulcanisation.

Cependant, il faut comprendre au sens de la présente invention que les microcapsules de l'objet pneumatique sont intégrées chimiquement et physiquement dans l'objet pneumatique après sa
10 préparation, c'est à dire après la réaction des différents constituants de la composition élastomérique lors de sa préparation.

La composition utilisée dans le pneumatique, objet de l'invention présente avantageusement les caractéristiques de la composition élastomérique mise en œuvre dans le procédé, objet de
15 l'invention, en particulier il s'agit des caractéristiques relatives aux élastomères thermoplastiques, aux éventuels autres élastomères présents dans la composition élastomérique, aux microcapsules, aux éventuelles charges présentes dans la composition élastomérique, aux
20 éventuels agent plastifiants présents dans la composition élastomérique et aux éventuels additifs présents dans la composition élastomérique.

L'invention ainsi que ses avantages seront compris de manière plus approfondie, à la lumière des exemples de réalisation et de la
25 figure unique qui suivent.

Méthodes de mesures

Protocole de réalisation de microcapsules

30

Une solution contenant 908 g d'eau et 200 g d'une solution à 20 % de sel de sodium d'un acide poly-2-acrylamido-2-méthylpropionique (viscosité : 770 mPa.s) est réalisée.

L'ensemble est mélangé dans un récipient cylindrique de 4 litres possédant un disperseur (type 45 ®Turrax N). Ce mélange, qui constitue la phase aqueuse continue, est amené à pH 4,5 et est chauffé à 60°C

5 800 g d'huile de tournesol oléique à titre de produit actif (CAPTEX 20539 AGRIPURE 80) sont dispersés dans la phase aqueuse. La dispersion ainsi obtenue est stable et incolore. L'ensemble est ensuite agité à une vitesse de rotation de 7000 tours par minute.

10 Une solution de 120 g d'un pré condensat partiellement méthylé contenant 1 mole de mélamine et 5,25 moles de formaldéhyde (pré condensat contenant environ 2,3 groupes CH₃O par molécule de mélamine et donnant une solution limpide dans l'eau) dans 132 g d'eau et amenée à pH 4,5 est préparée.

15 La dispersion incolore stable obtenue précédemment est ajoutée progressivement à cette solution, en 60 minutes, à 60°C.

 Après environ 30 minutes, l'examen d'un échantillon au microscope permet de constater que la formation de microcapsules a eu lieu, puisque les gouttelettes de l'émulsion ne coalescent plus sur la lame de microscope.

20 Après un total de 65 minutes, la dispersion de microcapsules obtenue est encore soumise à 3,5 heures d'agitation à 60°C, cette fois avec un agitateur à hélice tournant à 500 tours par minute. La dispersion est ensuite refroidie, amenée à pH 7,0 et tamisée à travers un tamis à mailles de 40 µm. 0,7 g de résidu solide sont récupérés sur
25 le tamis.

 Après 120 minutes (à partir du début de l'addition du pré condensat), les capsules ont déjà suffisamment durcies pour qu'un échantillon de la dispersion sur une plaque revêtue de gel de silice ne donne pas de séparation de phase eau / huile après séchage.

30 La dispersion obtenue est incolore et laiteuse et, d'après l'examen au microscope, les capsules individuelles ont une taille majoritairement comprise entre 12 et 15 µm de diamètre. La teneur en solides est de 42,8 %. On remarque des odeurs de formaldéhyde dans la dispersion.

Pour se débarrasser de l'odeur de formaldéhyde, une dispersion de microcapsules est préparée comme décrit ci-dessus et est amenée à pH 7, 21,6 g d'éthylène-urée et 25 g d'eau sont ajoutés, et le mélange est agité lentement à température ambiante pendant 24 heures. Après
5 cette opération, l'odeur de formaldéhyde a disparu.

Protocole de préparation d'un pneumatique selon l'invention.

Une matrice constituée de 100 pce d'un élastomère
10 thermoplastique est malaxée à chaud à une température supérieure à la température de transition vitreuse des blocs thermoplastiques, mais inférieure à température d'ébullition ou de décomposition du produit actif. La température de mélangeage est de 170°C dans le cas des élastomères thermoplastiques styréniques.

15 La matrice est malaxée à chaud pendant 2 minutes puis les microcapsules, précédemment synthétisées, sont introduites sous forme d'un slurry (ratio pondéral microcapsules/eau allant de 50/50 à 80/10). La matrice et le slurry de microcapsules sont malaxés à chaud pendant 1 à 2 minutes, plus préférentiellement une minute.

20 Le mélange est ensuite mis en forme au moyen d'une calandre à chaud, d'une presse à plateau ou d'une extrudeuse.

Le pneumatique est ensuite assemblé à cru, puis cuit.

Compositions élastomériques préparées selon le procédé de
25 l'invention

Les compositions élastomériques sont préparées à partir du tableau 1 ci-dessous et des protocoles ci-dessus.

Tableau 1

Constituants	Composition A	Composition B
SIS (Kraton D1161)	100 pce	-
SIS fort taux 3,4 (Hybrar 5125)	-	100 pce
Microcapsules ⁽¹⁾	25 pce	25 pce

(1) distribution moyenne de taille de particule D50 = 15 µm,
 5 paroi en résine mélamine-formaldéhyde, produit actif : huile de tournesol

Mesure de performance

Des mesures de DSC ont été effectuées. Les conditions de
 10 mesure sont les suivantes :

- température de départ : 23°C
- chauffe jusqu'à 200°C, refroidissement jusqu'à -150°C
- chauffe à 3K/mn jusqu'à 250°C avec acquisition des données.

15 Les résultats sont rassemblés sur la figure unique :

- la courbe A représente la mesure de DSC des microcapsules seules,
- la courbe B représente la mesure de DSC d'une composition constituée uniquement du polymère Hybrar 5125,
- 20 - la courbe C représente la mesure DSC de la composition B après le mélange,
- la courbe D représente la mesure DSC de la composition B après une sollicitation mécanique.

25 Ce graphique montre que les propriétés de la matrice élastomérique ne sont quasiment pas affectées par la présence de microcapsules, et que le procédé selon l'invention n'a pas modifié les propriétés du mélange avec microcapsules (comparatif courbes B et C).

Cependant, lorsque l'on sollicite mécaniquement le mélange avec les microcapsules avec un impacteur choc (marteau), le graphique (courbe D) que l'on obtient montre un décalage de Tg du matériau, signe que des microcapsules ont cassé. Ici, le décalage de Tg est de
5 -17°C, ce qui correspond à la libération de 14 % en poids d'huile, ou encore à 56 % de microcapsules rompues.

Des résultats similaires ont été obtenus avec la même paroi
10 mélamine-formaldéhyde et des diamètres de microcapsules compris entre 1 et 100 µm.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un pneumatique, au moins une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique qui comprend au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique enrobant un ou plusieurs produits actifs, ledit procédé comprenant une étape d'ajout des microcapsules à la matrice élastomérique puis de mélange à une température de mélange $T_{\text{mélange}}$ à laquelle les microcapsules conservent leur intégrité physique et chimique, étant entendu que les microcapsules conservent également leur intégrité physique et chimique à la fin du procédé de fabrication du pneumatique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique sont choisis parmi les élastomères thermoplastiques essentiellement insaturés, de préférence sont choisis parmi les copolymères de styrène et d'isoprène et/ou de butadiène, et en particulier l'élastomère thermoplastique de la matrice élastomérique est un copolymère triblocs styrène-isoprène-styrène (SIS), styrène-butadiène-styrène (SBS) ou styrène-butadiène/isoprène-styrène (SBIS).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en élastomères thermoplastiques de la matrice élastomérique varie de 70 à 100 pce, de préférence varie de 90 à 100 pce.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la paroi polymérique des microcapsules est réticulée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les résines thermodurcissables et les élastomères

thermoplastiques, de préférence la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les résines thermodurcissables.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les résines thermodurcissables sont choisies parmi les résines polyépoxydes, les résines mélamine-formaldéhyde, les résines phénol-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde, les résines polyuréthannes, les résines polyesters insaturés, les résines vinyl esters, les résines polyimides, les résines diallyle phthalates, les
10 résines allyle diglycole carbonates et les résines polyorganosiloxanes, de préférence la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'une résine mélamine-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde ou urée-formaldéhyde et plus préférentiellement la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'une résine phénol-formaldéhyde.

15 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les élastomères thermoplastiques sont choisis parmi les copolymères blocs styréniques (TPS), les polyuréthannes (TPU), les élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV), les polyoléfines (TPO), les polyamides (TPA), les polyéthers blocs amides (PEBA) et les
20 copolyester-éthers (TPC).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les produits actifs sont choisis parmi les agents de protection, les huiles plastifiantes, les résines plastifiantes, les parfums, les colorants, les élastomères diéniques, les
25 élastomères thermoplastiques autre que celui de la matrice élastomérique et éventuellement de la paroi élastomérique, et les mélanges de ces produits, et de préférence, le ou les produits actifs sont choisis parmi les agents de protection, les huiles plastifiantes et les résines plastifiantes.

30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est supérieure à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique et inférieure à la température de

décomposition ou d'ébullition du ou des produits actifs des microcapsules, de préférence la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique et inférieure à la température de décomposition ou d'ébullition du ou des produits actifs des microcapsules.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la paroi polymérique des microcapsules est constituée d'un ou plusieurs polymères choisis parmi les élastomères thermoplastiques et la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ est inférieure à la température de transition vitreuse ou le cas échéant inférieure à la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques des élastomères thermoplastiques de la paroi.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de mélange $T_{\text{mélange}}$ varie de 80°C à 260°C, de préférence varie de 90°C à 200°C.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microcapsules sont ajoutées à la matrice élastomérique sous la forme d'une suspension dans l'eau.

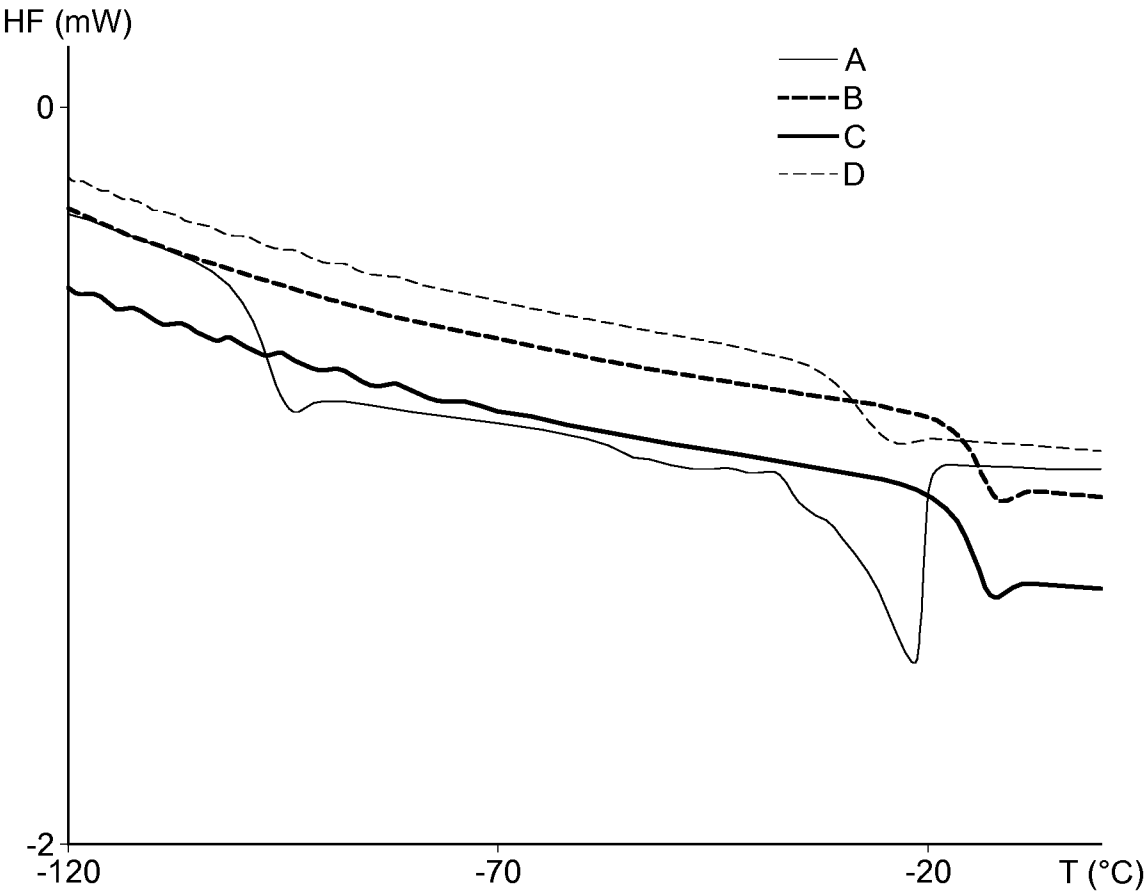
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la au moins une des parties du pneumatique est une bande de roulement ou une couche étanche.

14. Pneumatique avec au moins une des parties du pneumatique étant à base d'une composition élastomérique comprenant une matrice élastomérique et des microcapsules, la matrice élastomérique comprenant au moins 50 pce d'au moins un élastomère thermoplastique qui comprend au moins un bloc élastomère et au moins un bloc thermoplastique, et les microcapsules étant constituées d'une paroi polymérique réticulée enrobant un ou plusieurs produits actifs, la température d'ébullition ou de décomposition du ou des produits actifs des microcapsules étant supérieure d'au moins 30°C à la température de transition vitreuse ou le cas échéant supérieure d'au moins 30°C à

la température de fusion du ou des blocs thermoplastiques de l'élastomère thermoplastique.

5 15. Pneumatique selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il possède la ou les caractéristiques telles que définies à l'une ou plusieurs des revendications 2 à 8 et 13.

FIGURE UNIQUE



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/080356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C19/00 C08J3/205 C08K7/22
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C C08J C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201503 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-00025F XP002760169, & JP 2014 240275 A (BRIDGESTONE CORP) 25 December 2014 (2014-12-25) abstract -----	1-15
X	DATABASE WPI Week 201219 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-C89029 XP002760170, & JP 2012 046027 A (BRIDGESTONE CORP) 8 March 2012 (2012-03-08) abstract ----- -/-	1-15



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

16 January 2017

Date of mailing of the international search report

23/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/080356

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 200964 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-N63326 XP002760171, & JP 2009 207973 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 17 September 2009 (2009-09-17) abstract -----	1-15
A	EP 2 875 968 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 27 May 2015 (2015-05-27) the whole document -----	1-15
A	WO 2014/040644 A1 (HENKEL IRELAND LTD [DE]; NOLAN DARREN [IE]; FLEMING EIMEAR [IE]; LEDWI) 20 March 2014 (2014-03-20) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/080356

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2014240275 A	25-12-2014	JP 5865455 B2 JP 2014240275 A	17-02-2016 25-12-2014
JP 2012046027 A	08-03-2012	JP 5818413 B2 JP 2012046027 A	18-11-2015 08-03-2012
JP 2009207973 A	17-09-2009	JP 5644989 B2 JP 2009207973 A	24-12-2014 17-09-2009
EP 2875968 A1	27-05-2015	CN 104507706 A EP 2875968 A1 JP 5443554 B2 JP 2014031038 A US 2015202923 A1 WO 2014020956 A1	08-04-2015 27-05-2015 19-03-2014 20-02-2014 23-07-2015 06-02-2014
WO 2014040644 A1	20-03-2014	CN 104781329 A EP 2895544 A1 JP 2015535860 A KR 20150058309 A WO 2014040644 A1	15-07-2015 22-07-2015 17-12-2015 28-05-2015 20-03-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080356

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C19/00 C08J3/205 C08K7/22 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08J C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, 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
X	DATABASE WPI Week 201503 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-00025F XP002760169, & JP 2014 240275 A (BRIDGESTONE CORP) 25 décembre 2014 (2014-12-25) abrégé -----	1-15
X	DATABASE WPI Week 201219 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-C89029 XP002760170, & JP 2012 046027 A (BRIDGESTONE CORP) 8 mars 2012 (2012-03-08) abrégé ----- -/-	1-15
☒ 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 16 janvier 2017	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/01/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Höfler, Thomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 200964 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-N63326 XP002760171, & JP 2009 207973 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 17 septembre 2009 (2009-09-17) abrégé -----	1-15
A	EP 2 875 968 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 27 mai 2015 (2015-05-27) le document en entier -----	1-15
A	WO 2014/040644 A1 (HENKEL IRELAND LTD [DE]; NOLAN DARREN [IE]; FLEMING EIMEAR [IE]; LEDWI) 20 mars 2014 (2014-03-20) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/080356

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2014240275 A	25-12-2014	JP 5865455 B2	17-02-2016
		JP 2014240275 A	25-12-2014
JP 2012046027 A	08-03-2012	JP 5818413 B2	18-11-2015
		JP 2012046027 A	08-03-2012
JP 2009207973 A	17-09-2009	JP 5644989 B2	24-12-2014
		JP 2009207973 A	17-09-2009
EP 2875968 A1	27-05-2015	CN 104507706 A	08-04-2015
		EP 2875968 A1	27-05-2015
		JP 5443554 B2	19-03-2014
		JP 2014031038 A	20-02-2014
		US 2015202923 A1	23-07-2015
		WO 2014020956 A1	06-02-2014
WO 2014040644 A1	20-03-2014	CN 104781329 A	15-07-2015
		EP 2895544 A1	22-07-2015
		JP 2015535860 A	17-12-2015
		KR 20150058309 A	28-05-2015
		WO 2014040644 A1	20-03-2014