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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
17 décembre 2015 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/189365 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/063124

(22) Date de dépôt international :
12 juin 2015 (12.06.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1455405 13 juin 2014 (13.06.2014) 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 : **DUSSILLOLS, Jérôme**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **MERCERON, Jean-Luc**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **DE GAUDEMARIS, Benoît**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(74) Mandataire : **CASALONGA**; Casalonga & Associés, 8 avenue Percier, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

WO 2015/189365 A1

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A NATURAL RUBBER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN CAOUTCHOUC NATUREL

(57) Abstract : The invention relates to a method for treating a natural rubber, comprising the following steps: adding to the natural rubber one or more ammonia-derived compounds, said natural rubber being made up of at least 80 wt % of cup lump natural rubber and 0 to 20 wt % of natural latex rubber, relative to the total weight of natural rubber, said one or more ammonia-derived compounds being selected among the compounds with formula XNH_2 and the salts thereof, wherein X is a group selected among the C_1-C_4 hydroxyl and hydroxyalkyl groups, and said one or more compounds being provided in an amount varying from 0.2 to 2.2 g per kilogram of natural rubber, and then subjecting the natural rubber to which the one or more ammonia-derived compounds have been added to machine work at a temperature of at least 100°C.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de traitement d'un caoutchouc naturel, comprenant les étapes suivantes : ajouter au caoutchouc naturel un ou plusieurs composés dérivés d'ammoniac, ledit caoutchouc naturel étant constitué d'au moins 80% en poids de caoutchouc naturel de fond de tasse et de 0 à 20% en poids de caoutchouc naturel de latex, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, le ou lesdits composés dérivés d'ammoniac étant choisis parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1-C_4, et le ou lesdits composés étant présents en une quantité variant de 0,2 à 2,2 g par kilogramme de caoutchouc naturel, puis soumettre le caoutchouc naturel auquel a été ajouté le ou les composés dérivés d'ammoniac à un travail mécanique à une température d'au moins 100 °C.

Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel

L'invention se rapporte à un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel traité au moyen de l'addition d'un dérivé d'ammoniac et de l'homogénéisation de l'ensemble en résultant par un dispositif fournissant un travail mécanique à température élevée.

Il est connu que le caoutchouc naturel a tendance à durcir, et donc à perdre en plasticité, lors de son transport et de son stockage. Cette perte de plasticité se traduit par une augmentation de sa viscosité Mooney. Cette tendance à durcir est due au fait que les protéines du caoutchouc naturel réagissent notamment avec les fonctions carbonyles, et en particulier les fonctions aldéhydes, des chaînes polyisoprène pour former une macrostructure plus importante.

Il est connu de compenser ce durcissement du caoutchouc naturel, en abaissant la viscosité du caoutchouc naturel notamment par une plastification de ce caoutchouc naturel au moyen d'un travail mécanique dans un mélangeur interne.

Mais ce procédé de plastification présente un coût énergétique important, de l'ordre de 140 kW/t, et nécessite des investissements importants.

Il est également connu de stabiliser le caoutchouc naturel sec avec des stabilisants, en particulier des composés hydroxylamines ou hydrazides, au moyen de machines de mélange fournissant un travail mécanique et à une température supérieure à 100°C.

La stabilisation du caoutchouc naturel peut également être effectuée en phase latex, par injection des stabilisants dans le latex. Le traitement en phase latex présente cependant l'inconvénient de perdre du stabilisant dans les eaux de coagulation qui sont rejetées dans l'environnement.

Il est également connu de traiter des crêpes ou des granulés de caoutchouc naturel humides par arrosage ou trempage avec des stabilisants. Ces crêpes ou granulés sont ensuite passés dans des extrudeuses et/ou mis directement dans les séchoirs.

Cependant, le traitement des crêpes ou des granulés de caoutchouc naturel humides par arrosage ou trempage avec des stabilisants présente l'inconvénient de perdre de l'eau et donc du produit lors du passage dans les crêpeuses ou dans les séchoirs. De plus, pour l'arrosage, il est nécessaire de manipuler une grande quantité de stabilisant, par exemple de solutions d'hydroxylamines. Il est également possible de retrouver du stabilisant dans les effluents.

Il est enfin connu de traiter le caoutchouc naturel sec avec des stabilisants. Le caoutchouc naturel et le stabilisant sont mélangés dans des machines fournissant un travail mécanique et de la température, pour disperser et faire réagir le stabilisant avec le caoutchouc naturel.

On peut citer le document EP 0 950 485 qui décrit un procédé de séchage du caoutchouc naturel de latex comprenant une étape d'ajout d'un stabilisant. Ce document mentionne simplement un mélangeur ou une extrudeuse.

Il existe donc un besoin de disposer d'un procédé de traitement du caoutchouc naturel pendant la phase d'usinage qui présente un gain énergétique par rapport aux procédés de stabilisation usuels avec des hydroxylamines, et qui présente un gain énergétique, de productivité et de coût d'investissement par rapport au procédé de plastification habituel. De plus ce procédé ne doit pas rejeter de sulfate d'hydroxylamine dans les effluents liquides. De plus, les propriétés des compositions comprenant du caoutchouc naturel ainsi traité doivent être comparables à celles des compositions comprenant du caoutchouc naturel plastifié. En particulier, la résistance au roulement, la viscosité Mooney et la rigidité d'une composition contenant un tel caoutchouc naturel doit être comparable à celle obtenue pour une composition contenant un caoutchouc naturel plastifié.

Les demanderesses ont découvert de façon surprenante que le caoutchouc naturel pouvait être traité au moyen d'un procédé comprenant une étape d'addition au caoutchouc naturel majoritairement sous forme de caoutchouc naturel de fond de tasse d'un ou plusieurs composés dérivés d'ammoniac, le ou lesdits composés étant présents en une quantité variant de 0,2 à 2,2 g par

kilogramme de caoutchouc naturel, et une étape de travail mécanique de l'ensemble à une température d'au moins 100 °C, un tel procédé permettant un gain énergétique, de productivité et de coût d'investissement par rapport au procédé de plastification habituel.

L'invention a donc pour objet un procédé de traitement d'un caoutchouc naturel, comprenant les étapes suivantes :

- ajouter au caoutchouc naturel un ou plusieurs composés dérivés d'ammoniac, ledit caoutchouc naturel étant constitué d'au moins 80% en poids de caoutchouc naturel de fond de tasse et de 0 à 20% en poids de caoutchouc naturel de latex, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, le ou lesdits composés dérivés d'ammoniac étant choisis parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, ou X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1–C_4, le ou lesdits composés étant présents en une quantité variant de 0,2 à 2,2 g par kilogramme de caoutchouc naturel, puis
- soumettre le caoutchouc naturel auquel a été ajouté le ou les composés dérivés d'ammoniac à un travail mécanique à une température d'au moins 100 °C.

Par caoutchouc naturel de fond de tasse, on entend la partie de caoutchouc naturel qui, après saignée de l'arbre et récolte dans une tasse, a coagulé sous forme solide dans cette tasse, puis a subi un travail de nettoyage, d'homogénéisation et de séchage.

Par caoutchouc naturel de latex, on entend le caoutchouc naturel qui, après saignée de l'arbre, s'est écoulé dans la tasse, a été récolté sous forme liquide et coagulé artificiellement, puis a subi un travail de nettoyage, d'homogénéisation et de séchage.

Le travail de nettoyage, d'homogénéisation et de séchage comprend généralement une ou plusieurs étapes de réduction de la taille des morceaux de caoutchouc naturel, par exemple au moyen d'un broyeur à marteaux, une ou plusieurs étapes de lavage dans un bac à eau pour éliminer les impuretés et les contaminants, une ou plusieurs étapes de crêpage, une ou plusieurs étapes de mise en miettes et une ou plusieurs étapes de séchage. Puis le caoutchouc naturel est comprimé pour être mis sous forme de pain ou de balle.

Selon un mode de réalisation préféré, le caoutchouc naturel est un caoutchouc naturel de fond de tasse. Cela signifie que le caoutchouc naturel ne contient pas de caoutchouc naturel de latex.

De préférence, le caoutchouc naturel utilisé dans le procédé selon l'invention est choisi parmi les caoutchoucs naturels issus de l'hévéa Brasiliensis.

Le ou les composés dérivés d'ammoniac qui sont ajoutés au caoutchouc naturel peuvent être choisis parmi l'hydroxylamine et les sels d'hydroxylamine à base d'acide fort. A titre de sel d'hydroxylamine à base d'acide fort, on peut citer le sulfate d'hydroxylamine.

Comme expliqué précédemment, le ou les composés dérivés d'ammoniac sont présents en une quantité variant de 0,2 à 2,2 g par kilogramme de caoutchouc naturel.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé dérivé d'ammoniac est l'hydroxylamine et est présent à une teneur variant de 0,2 à 0,8 g, de préférence de 0,32 à 0,6 g, par kilogramme de caoutchouc naturel.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé dérivé d'ammoniac est le sulfate d'hydroxylamine et est présent à une teneur variant de 0,5 à moins de 2 g, de préférence de 0,8 à 1,5 g, par kilogramme de caoutchouc naturel.

La viscosité Mooney des mélanges obtenus avec le caoutchouc naturel traité avec de l'hydroxylamine à des taux inférieurs à 0,2 g/kg est trop élevée par rapport à un caoutchouc naturel plastifié. Avec des taux d'hydroxylamine supérieurs à 0,8 g/kg, l'hystérèse du mélange contenant le caoutchouc naturel augmente par rapport à l'hystérèse d'un mélange contenant le caoutchouc naturel plastifié.

L'ajout du ou des composés dérivés d'ammoniac au caoutchouc naturel peut se faire par arrosage du caoutchouc naturel avec la quantité souhaitée de composés dérivés d'ammoniac, ou bien par trempage du caoutchouc naturel dans une solution de composés dérivés d'ammoniac. De préférence, l'ajout du ou des composés dérivés d'ammoniac au caoutchouc naturel se fait par arrosage.

Après l'étape d'addition au caoutchouc naturel d'un ou plusieurs composés dérivés d'ammoniac, le procédé selon l'invention comprend une étape de travail mécanique à une température d'au moins 100 °C du caoutchouc naturel auquel a été ajouté et le ou les composés dérivés d'ammoniac.

De préférence, le travail mécanique est effectué à une température d'au moins 110°C.

Le travail mécanique est de préférence effectué au moyen d'un ou plusieurs dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation. Un tel dispositif est généralement appelé « prebreaker ».

Un tel dispositif a une consommation énergétique de l'ordre 50 kW/tonne de caoutchouc naturel, alors qu'un procédé de plastification consomme de l'ordre de 140 kW/tonne.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le travail mécanique est réalisé au moyen de deux dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation disposés en série.

L'utilisation de deux tels dispositifs est particulièrement avantageuse pour s'assurer que le caoutchouc naturel soit maintenu à une température d'au moins 100°C pendant un temps suffisant qui permette au composé dérivé d'ammoniac de réagir.

En outre, l'utilisation de deux tels dispositifs permet également d'atteindre une répartition homogène du ou des dérivés d'ammoniac dans le caoutchouc naturel, cette répartition pouvant être contrôlée par dosage selon la méthode décrite dans le document *J. nat. Rubb. Res., 3(1), 1-6.*

L'étape de travail mécanique présente avantageusement une durée variant de 25 secondes à 3 minutes.

Le ou les dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation comprennent habituellement chacun une zone d'alimentation et de déchiquetage et une zone d'homogénéisation reliées entre elles, et un arbre traversant lesdites zones, ledit arbre étant muni de couteaux rotatifs.

La zone d'alimentation comprend généralement une partie supérieure et une partie inférieure, ladite partie supérieure étant apte à

alimenter ladite partie inférieure, ladite partie inférieure comprenant la première partie dudit arbre.

Selon un mode de réalisation particulier, les parois de la zone d'alimentation présentent des premiers couteaux fixes. De tels premiers couteaux fixes permettent d'éviter que l'ensemble caoutchouc naturel – composé dérivé d'ammoniac ne remonte dans la partie supérieure de la zone d'alimentation une fois qu'il a atteint la partie inférieure de la zone d'alimentation.

La zone d'homogénéisation comprend généralement la seconde partie dudit arbre et un fourreau insérant ladite seconde partie de l'arbre, ledit fourreau étant muni de seconds couteaux fixes.

L'arbre logé dans la partie inférieure de la zone d'alimentation et dans la zone d'homogénéisation est de préférence horizontal.

La vitesse de l'arbre varie avantageusement de 20 à 100 tours/min, de préférence de 20 à 60 tours/min.

Le ou les dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation présentent habituellement chacun une plaque filière en bout de la zone d'homogénéisation, ladite plaque filière présentant des orifices.

Ces orifices peuvent être sous forme de trous ronds ou de trous oblongs ou de trous triangulaires.

Avantageusement, ces orifices présentent une ouverture variable. La variation de l'ouverture des orifices permet d'augmenter ou de diminuer le travail mécanique fourni au caoutchouc naturel ou de faire varier le débit dans le dispositif.

La température dans la zone de déchiquetage et d'homogénéisation peut être réglée en faisant varier le travail mécanique, en utilisant les moyens suivants, seuls ou en combinaison : nombre de couteaux fixes, nombre de couteaux rotatifs, longueur de la zone de déchiquetage et d'homogénéisation, fermeture de la plaque filière, débit de caoutchouc naturel, chauffage du corps du dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation.

L'étape de travail mécanique peut être suivie d'une étape de coupe du caoutchouc naturel traité.

L'étape de coupe peut être effectuée au moyen d'un dispositif de coupe positionné en sortie du dispositif conférant le travail mécanique, en particulier ou du ou des dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation.

Un autre objet de l'invention est un caoutchouc naturel traité susceptible d'être obtenu par le procédé objet de l'invention.

Un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc renforcée à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc naturel traité selon l'invention.

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

La composition de caoutchouc renforcée selon l'invention peut se présenter à l'état réticulé ou à l'état non réticulé, autrement dit réticulable.

La matrice élastomère présente dans la composition selon l'invention peut également, outre le caoutchouc naturel traité selon l'invention, comprendre au moins un autre élastomère diénique.

Dans le cas d'un coupage avec au moins un autre élastomère diénique, la fraction massique du caoutchouc naturel traité selon l'invention dans la matrice élastomère est majoritaire et de préférence supérieure ou égale à 10% en masse de la masse totale de la matrice, encore plus préférentiellement supérieure ou égale 50% en masse de la masse totale de la matrice, encore plus préférentiellement supérieure ou égale 70%. La fraction massique du caoutchouc naturel traité selon l'invention dans la matrice élastomère est de préférence inférieure ou égale à 85% en masse de la masse totale de la matrice. On appelle fraction massique majoritaire selon l'invention la fraction massique la plus élevée du coupage.

Par élastomère diénique, doit être compris selon l'invention tout élastomère synthétique issu au moins en partie de monomères dièmes. Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs dièmes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en masse d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en masse d'unités vinylaromatiques.

L'élastomère diénique constituant une partie de la matrice élastomère de la composition selon l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR) différent du caoutchouc naturel traité selon l'invention, 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 (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). On peut également envisager un coupage avec tout élastomère synthétique autre que diénique, voire avec tout polymère autre qu'élastomère, par exemple un polymère thermoplastique.

Plus préférentiellement, la matrice élastomère est uniquement constituée du caoutchouc naturel traité selon l'invention.

La composition de caoutchouc de l'invention comprend, outre au moins une matrice élastomère telle que décrit ci-dessus, au moins une 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 bandes de roulement de pneumatiques, par exemple du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle

que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, 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 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).

Comme 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), 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; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (–OH) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, 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 m^2/g, de préférence de 30 à 400 m^2/g, notamment entre 60 et 300 m2/g. On citera également les charges minérales du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et US 6 747 087. Comme charges renforçantes conviennent également des charges renforçantes d'une autre nature, notamment du noir de carbone, dès

lors que ces charges renforçantes seraient recouvertes d'une couche siliceuse, ou bien comporteraient à leur surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

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

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou autre charge renforçante telle que silice) est compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, et encore plus préférentiellement entre 70 et 130 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.

Selon une variante de l'invention, la charge renforçante est majoritairement autre que du noir de carbone, c'est-à-dire qu'elle comprend plus de 50% en poids du poids total de la charge, d'une ou de plusieurs charges autres que du noir de carbone, notamment une charge inorganique renforçante telle que la silice, voire elle est exclusivement constituée d'une telle charge.

Selon cette variante, lorsque du noir de carbone est également présent, il peut être utilisé à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,5 et 20 pce, notamment de 1 à 10 pce).

Selon une autre variante de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant majoritairement du noir de carbone, et optionnellement de la silice ou une autre charge inorganique.

Lorsque la charge renforçante comprend une charge nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre, de manière classique, un agent susceptible d'assurer efficacement cette liaison. Lorsque la silice est présente dans la composition à titre de charge renforçante, on peut utiliser comme agents de couplage des organosilanes, notamment des alkoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

Dans la composition selon l'invention, le taux d'agent de couplage est avantageusement inférieur à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce. La présence de l'agent de couplage dépend de celle de la charge inorganique renforçante. Son taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de cette charge; il est typiquement de l'ordre de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante autre que du noir de carbone.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité de la composition, d'améliorer sa faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, des charges organiques renforçantes qui peuvent remplacer tout ou partie des noirs de carbone ou des autres charges inorganiques renforçantes décrites plus haut. Comme exemples de charges organiques renforçantes, 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.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des charges non renforçantes, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des agents plastifiants, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, 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.

La composition est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé de préparation d'une composition selon l'invention, comprend généralement :

(i) la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 200 °C, d'un premier temps de travail thermo-mécanique des constituants de la composition comprenant le caoutchouc naturel traité selon l'invention et une charge renforçante, à l'exception d'un système de réticulation, puis

(ii) la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, d'un second temps de travail mécanique au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation.

L'invention a également pour objet un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, réticulable ou réticulée, ou constitué d'une telle composition.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisable comme produit semi-fini en caoutchouc destiné au pneumatique.

L'invention a donc pour objet un pneumatique comportant un article semi-fini selon l'invention, en particulier une bande de roulement.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif, et faite en référence au dessin annexé sur lequel la figure unique représente un dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation.

Le caoutchouc naturel auquel a été ajouté le ou les composés dérivés d'ammoniac sont introduits dans un dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation 1.

Le dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation 1 comprend une zone d'alimentation et de déchiquetage 2 et une zone de d'homogénéisation 3 reliées entre elles, et un arbre 4 traversant lesdites zones, ledit arbre étant muni de couteaux rotatifs 5.

La zone d'alimentation et de déchiquetage 2 comprend une partie supérieure 2a et une partie inférieure 2b.

La partie supérieure 2a est une partie surélevée et ouverte pour permettre l'introduction du caoutchouc naturel et des composés dérivés d'ammoniac. Cette partie supérieure 2a est généralement de forme carrée dont la longueur des côtés est égale au diamètre formé par les couteaux rotatifs 5 de l'arbre 4. Les parois 6 de cette partie

supérieure 2a sont généralement verticales, mais peuvent également être inclinées pour favoriser l'alimentation de gros blocs de caoutchouc naturel. De préférence, les parois 6 sont verticales pour éviter que le caoutchouc naturel ne reste collé sur des parois d'alimentation qui seraient inclinées.

La partie inférieure 2b comprend la première partie de l'arbre 4. La partie inférieure présente un fond cylindrique dans lequel l'arbre 4 vient se loger.

A cause de la gravité, les blocs de caoutchouc naturel sont toujours en contact avec les couteaux rotatifs 5 de l'arbre 4, et sont donc facilement attrapés pour être déchiquetés.

Les parois 6 de la partie supérieure 2a peuvent être munies de premiers couteaux fixes (non représentés) pour éviter que le caoutchouc naturel ne remonte dans la partie supérieure 2a de la zone d'alimentation 2.

La zone d'homogénéisation 3 est dans la continuité de la zone d'alimentation et de déchiquetage 2 et est reliée à elle. Cette zone permet de malaxer et d'homogénéiser le caoutchouc naturel.

Cette zone d'homogénéisation 3 comprend un fourreau 7 insérant la seconde partie de l'arbre 4. Le fourreau 7 est muni de seconds couteaux fixes 8. Les seconds couteaux fixes 8 favorisent l'homogénéisation et le travail mécanique du caoutchouc naturel. Ces seconds couteaux fixes 8 peuvent être positionnés sur la partie inférieure et/ou supérieure du fourreau. Ces seconds couteaux fixes sont amovibles. Le nombre de seconds couteaux fixes 8 peut dépendre du travail mécanique souhaité. Plus le nombre de seconds couteaux fixes est important, plus le travail mécanique augmente. Les couteaux rotatifs 5 de l'arbre 4 passent de chaque côté des seconds couteaux fixes du fourreau 7.

La longueur de la zone d'homogénéisation 3 est variable. Elle est fonction du temps d'homogénéisation et du travail mécanique souhaités. Cette longueur est fixée lors de la construction du dispositif.

Le dispositif de déchiquetage et d'homogénéisation 1 comprend en bout de la zone d'homogénéisation 3 une plaque filière 9. La plaque filière 9 présente des orifices qui peuvent être sous la forme de trous ronds ou de trous oblongs. L'ouverture variable des orifices permet d'augmenter ou de diminuer le travail mécanique du caoutchouc naturel. La réduction de l'ouverture des trous de la plaque filière 9 permet également de diminuer le débit dans le dispositif 1.

L'arbre 4 du dispositif 1 est préférentiellement horizontal. Il est soutenu de part et d'autre du dispositif 1.

Un dispositif de coupe (non représenté) est positionné en sortie de la plaque filière 9 pour couper le caoutchouc naturel en morceaux.

Ce dispositif de coupe peut être fixé sur l'arbre 4 du dispositif 1 et tourner à la même vitesse que l'arbre 4.

Il est possible d'avoir un dispositif de coupe indépendant de l'arbre 4 du dispositif. Ce dispositif de coupe est alors installé sur l'arbre 4 sortant du dispositif mais peut ne pas tourner à la même vitesse que l'arbre 4. Ce dispositif de coupe est entrainé par un moteur indépendant et permet de couper des morceaux plus petits que lorsque le système de coupe est fixé à l'arbre du dispositif car il tourne plus vite.

La présente invention est illustrée par l'exemple qui suit.

Exemples

L'objet de ces exemples est de comparer les propriétés de compositions de caoutchouc selon l'invention avec les propriétés de compositions de caoutchouc comparatives comprenant un caoutchouc naturel différent du caoutchouc naturel traité selon l'invention.

Préparation des compositions de caoutchouc

On introduit successivement, dans un mélangeur interne usuel, tous les constituants de base nécessaires (caoutchouc naturel, charges renforçantes, autres additifs), à l'exception du système de réticulation.

On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu et on le refroidit.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe (homo-finisseur) maintenu à basse température, le système de réticulation composé du soufre et du sulfénamide (CBS). L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes (une dizaine de minutes environ).

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque pour une caractérisation au laboratoire.

Mesures et tests utilisés

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées après cuisson comme indiqué ci-après.

Les propriétés dynamiques sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à la température de 60°C, à un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour) : pour le cycle aller, on enregistre la valeur maximale du facteur de perte, notée tan(δ)max.

On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de tan(δ)max (selon un balayage "en déformation", à température donnée) est représentative de l'hystérèse et de la résistance au roulement (plus tan(δ)max est faible, plus basse est l'hystérèse et donc la résistance au roulement).

Exemple 1

Les compositions A1 et B1 sont des compositions selon l'invention. Le caoutchouc naturel est un caoutchouc naturel de fond de tasse. La composition C1 est une composition comparative. Le caoutchouc naturel n'est pas un caoutchouc naturel de fond de tasse.

Pour chaque composition, le caoutchouc naturel a été traité avec du sulfate d'hydroxylamine, c'est-à-dire que l'on a ajouté au caoutchouc naturel du sulfate d'hydroxylamine en une quantité de 0,8 g par kg de caoutchouc naturel.

Le traitement du caoutchouc naturel a été effectué au moyen de deux dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation disposés en série, à savoir deux « prebreakers » montés en série.

Un dosage du taux d'hydroxylamine résiduelle extractible dans le caoutchouc naturel a été effectué à l'issue du procédé de traitement du caoutchouc naturel. Ce dosage est basé sur la méthode décrite dans le document *J. nat. Rubb. Res., 3(1), 1-6*, avec les conditions d'extraction suivantes : extraction à l'acide sulfurique à 190°C +/- 10°C, pendant 24 heures, la température étant prise entre le manteau chauffant et la flasque lors de l'extraction. Ce dosage, réalisé sur des prélèvements pris en différents points du caoutchouc naturel traité selon le procédé, permet de vérifier la bonne homogénéisation de l'hydroxylamine dans le caoutchouc, en révélant un taux d'hydroxylamine résiduelle extractible homogène dans l'ensemble du caoutchouc naturel traité. Dans cet exemple, il est dosé 224 ppm d'hydroxylamine résiduelle extractible, le caoutchouc naturel ayant été traité par 0,8g de sulfate d'hydroxylamine par kg de caoutchouc naturel.

Les formulations des compositions sont données dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce). Les quantités de caoutchouc naturel sont données non compte-tenu du sulfate d'hydroxylamine.

Tableau 1

	Composition		
	A1	B1	C1
NR 100% CL (1)	100		
NR 80% CL (2)		100	
NR 100% USS (3)			100
N220	47,5	47,5	47,5
ZnO	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5
Agent antiozone	2,5	2,5	2,5
Cire ozone	1	1	1
Soufre	1,5	1,5	1,5
CBS	0,6	0,6	0,6

(1) caoutchouc naturel de fond de tasse (Hevea Brasiliensis)

(2) caoutchouc naturel comprenant en poids 80% de caoutchouc naturel de fonds de tasse et 20% de caoutchouc naturel de latex

(3) caoutchouc naturel de latex séché à l'air libre (« unsmoke sheet »)

(4) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

tan(δ) à 60°C, 10Hz	A1 (NR 100% CL)	B1 (NR 80% CL)	C1 (NR 100% USS)
tan(δ)max (60°C, 10Hz)	0,154	0,154	0,164
tan(δ)max base 100/ USS	94	94	100

Les compositions A1 et B1 conformes à l'invention possèdent une hystérèse améliorée par rapport à la composition C1 témoin comprenant 100% de caoutchouc naturel de latex USS (« unsmoke sheet). Cela est très favorable pour obtenir un pneumatique possédant une résistance au roulement réduite lorsque la composition selon l'invention est utilisée dans une bande de roulement.

Exemple 2

Les compositions A2 et B2 sont des compositions selon l'invention. Le caoutchouc naturel est un caoutchouc naturel de fond de tasse. La composition C2 est une composition comparative. Le caoutchouc naturel n'est pas un caoutchouc naturel de fond de tasse.

Pour chaque composition, le caoutchouc naturel a été traité avec du sulfate d'hydroxylamine, c'est-à-dire que l'on a ajouté au caoutchouc naturel du sulfate d'hydroxylamine en une quantité de 1,5 g par kg de caoutchouc naturel.

Les formulations des compositions sont données dans le tableau 3. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce). Les quantités de caoutchouc naturel sont données non compte-tenu du sulfate d'hydroxylamine.

Tableau 3

	Composition		
	A2	B2	C2
NR 100% CL (1)	100		
NR 80% CL (2)		100	
NR 100% USS (3)			100
N220	47,5	47,5	47,5
ZnO	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5
Agent antiozone	2,5	2,5	2,5
Cire ozone	1	1	1
Soufre	1,5	1,5	1,5
CBS	0,6	0,6	0,6

(1) caoutchouc naturel de fond de tasse (Hevea Brasiliensis)
(2) caoutchouc naturel comprenant en poids 80% de caoutchouc naturel de fonds de tasse et 20% de caoutchouc naturel de latex
(3) caoutchouc naturel de latex séché à l'air libre (« unsmoke sheet »)

Les résultats sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

	Composition		
	A2 (NR 100% CL)	B2 (NR 80% CL)	C2 (NR 100% USS)
tan(δ)max (60°C, 10Hz)	0,155	0,152	0,170
tan(δ)max base 100/USS	91	89	100

Les compositions A2 et B2 conformes à l'invention possèdent une hystérèse améliorée par rapport à la composition C2 témoin comprenant 100% de caoutchouc naturel de latex USS (« unsmoke sheet »). Cela est très favorable pour obtenir un pneumatique possédant une résistance au roulement réduite lorsque la composition selon l'invention est utilisée dans une bande de roulement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un caoutchouc naturel, comprenant les étapes suivantes :

- ajouter au caoutchouc naturel un ou plusieurs composés dérivés d'ammoniac, ledit caoutchouc naturel étant constitué d'au moins 80% en poids de caoutchouc naturel de fond de tasse et de 0 à 20% en poids de caoutchouc naturel de latex, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, le ou lesdits composés dérivés d'ammoniac étant choisis parmi les composés de formule XNH_2 et leurs sels, où X est un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle et hydroxyalkyle en C_1–C_4, et le ou lesdits composés étant présents en une quantité variant de 0,2 à 2,2 g par kilogramme de caoutchouc naturel, puis
- soumettre le caoutchouc naturel auquel a été ajouté le ou les composés dérivés d'ammoniac à un travail mécanique à une température d'au moins 100 °C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le caoutchouc naturel est un caoutchouc naturel de fond de tasse.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le caoutchouc naturel est choisi parmi les caoutchoucs naturels issus de l'hévéa Brasiliensis.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les composés dérivés d'ammoniac sont choisis parmi l'hydroxylamine et les sels d'hydroxylamine à base d'acide fort, de préférence le sulfate d'hydroxylamine.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé dérivé d'ammoniac est l'hydroxylamine et est présent à une teneur variant de 0,2 à 0,8 g, de préférence de 0,32 à 0,6 g, par kilogramme de caoutchouc naturel.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le composé dérivé d'ammoniac est le sulfate d'hydroxylamine et est présent à une teneur variant de 0,5 à moins de 2 g, de préférence de 0,8 à 1,5 g, par kilogramme de caoutchouc naturel.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le travail mécanique est effectué à une température d'au moins 110°C.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le travail mécanique est effectué au moyen d'un ou plusieurs dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation (1).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le travail mécanique est réalisé au moyen de deux dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation disposés en série.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que le ou les dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation comprennent chacun une zone d'alimentation et de déchiquetage (2) et une zone d'homogénéisation (3) reliées entre elles, et un arbre (4) traversant lesdites zones, ledit arbre étant muni de couteaux rotatifs (5).

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la zone d'alimentation et de déchiquetage (2) comprend une partie supérieure (2a) et une partie inférieure (2b), ladite partie supérieure (2a) étant apte à alimenter ladite partie inférieure (2b), ladite partie inférieure (2b) comprenant la première partie dudit arbre (4).

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la zone d'homogénéisation (3) comprend la seconde partie dudit arbre (4) et un fourreau (7) insérant ladite seconde partie de l'arbre (4), ledit fourreau (7) étant muni de seconds couteaux fixes (8).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'arbre (4) présente une vitesse de rotation variant de 20 à 100 tours/min, de préférence de 20 à 60 tours/min.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le ou les dispositifs de déchiquetage et d'homogénéisation présentent chacun une plaque filière (9) en bout de la zone d'homogénéisation (3), ladite plaque filière (9) présentant des orifices.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de travail mécanique est suivie d'une étape de coupe du caoutchouc naturel traité.

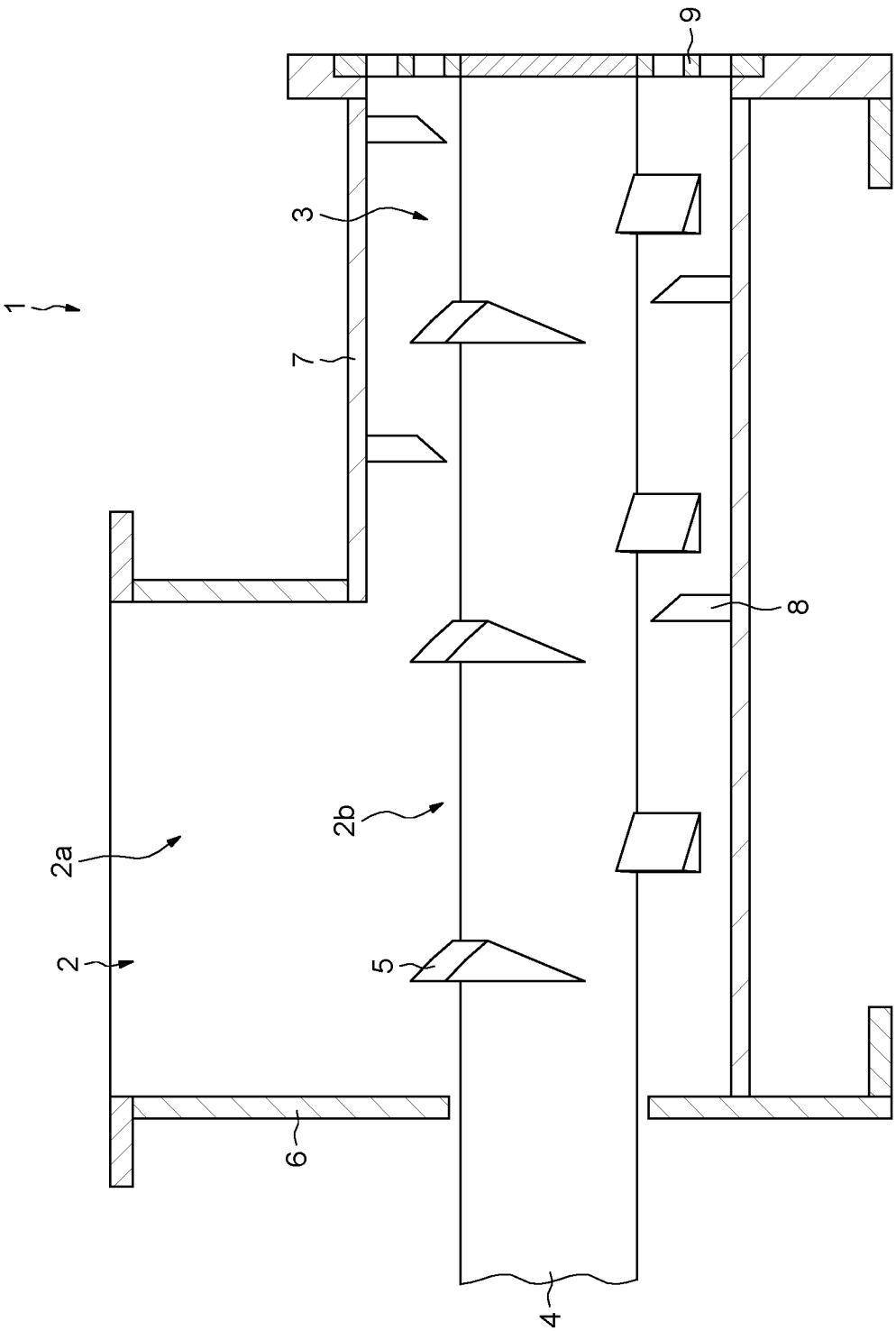
16. Caoutchouc naturel traité susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes.

17. Composition de caoutchouc à base d'au moins une charge renforçante et d'une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc naturel traité tel que défini à la revendication 16.

18. Article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon la revendication 17.

19. Pneumatique caractérisé en ce qu'il comporte un article semi-fini tel que défini dans la revendication 18.

FIGURE UNIQUE



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08K5/32 C08L7/00
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)
B60C C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/056611 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]; KANENARI DAISUKE [JP]; KAWAZURA TETSUJI [) 23 June 2005 (2005-06-23) exemple comparatif 6 page 10, lines 10-22	1-19
X	CN 1 780 858 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 31 May 2006 (2006-05-31) exemple comparatif 6	1-19
A	GB 1 453 573 A (DUNLOP LTD) 27 October 1976 (1976-10-27) Exemple II, lot 2	1-19

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
2 September 2015	09/09/2015

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

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

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 CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KARUNARATNE, S. W. ET AL: "Production of viscosity stabilized rubber with improved PRI from low grades", XP002735473, retrieved from STN Database accession no. 1970:13580 abstract ----- 2	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/063124

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005056611 A1	23-06-2005	DE 602004005749 T2	27-12-2007
		EP 1692189 A1	23-08-2006
		JP 4004497 B2	07-11-2007
		JP 2005194503 A	21-07-2005
		MY 135536 A	30-05-2008
		US 2006189732 A1	24-08-2006
		WO 2005056611 A1	23-06-2005
CN 1780858 A	31-05-2006	NONE	
GB 1453573 A	27-10-1976	GB 1453573 A	27-10-1976
		MY 7900148 A	31-12-1979

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2015/063124

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08K5/32 C08L7/00
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)
B60C C08K

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS 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	WO 2005/056611 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]; KANENARI DAISUKE [JP]; KAWAZURA TETSUJI []) 23 juin 2005 (2005-06-23) exemple comparatif 6 page 10, lignes 10-22	1-19
X	CN 1 780 858 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 31 mai 2006 (2006-05-31) exemple comparatif 6	1-19
A	GB 1 453 573 A (DUNLOP LTD) 27 octobre 1976 (1976-10-27) Exemple II, lot 2	1-19

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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
2 septembre 2015	09/09/2015

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

2

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 CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KARUNARATNE, S. W. ET AL: "Production of viscosity stabilized rubber with improved PRI from low grades", XP002735473, extrait de STN Database accession no. 1970:13580 abrégé ----- 2	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2015/063124

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005056611 A1	23-06-2005	DE 602004005749 T2	27-12-2007
		EP 1692189 A1	23-08-2006
		JP 4004497 B2	07-11-2007
		JP 2005194503 A	21-07-2005
		MY 135536 A	30-05-2008
		US 2006189732 A1	24-08-2006
		WO 2005056611 A1	23-06-2005
CN 1780858 A	31-05-2006	AUCUN	
GB 1453573 A	27-10-1976	GB 1453573 A	27-10-1976
		MY 7900148 A	31-12-1979