

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/102132 A1

(43) Date de la publication internationale
31 mai 2019 (31.05.2019)

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052917

(22) Date de dépôt international :
20 novembre 2018 (20.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1760960 21 novembre 2017 (21.11.2017) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23, Place des Carmes-Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **SALIT, Anne-Frédérique** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **SCHNELL, Benoît** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **GANDER, Sophie** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **IVANOV, Sergey** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **FLEURY, Etienne** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie** ; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, 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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC

(57) Abstract: The present invention relates to a rubber composition based on at least one diene elastomer, a 1,3-dipolar compound comprising an epoxide group, a reinforcing filler comprising a silica or a carbon black and a vulcanization system. A rubber composition of this kind exhibits improved dispersion of the silica or the carbon black as well as a good compromise in terms of the properties consisting of the rigidity in the cured state, the hysteresis and the reinforcement.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, une charge renforçante comprenant une silice ou un noir de carbone et un système de vulcanisation. Une telle composition de caoutchouc présente une dispersion de la silice ou du noir de carbone améliorée ainsi qu'un bon compromis de propriétés que sont la rigidité à cuit, l'hystérèse et le renforcement.



WO 2019/102132 A1

Composition de caoutchouc

5 Le domaine de la présente invention est celui des compositions de caoutchouc diénique renforcées et utilisables notamment dans le pneumatique pour véhicules, plus précisément dans la fabrication de produits semi-finis pour pneumatique.

10 On utilise traditionnellement une charge renforçante dans une composition de caoutchouc pour améliorer les propriétés de renforcement de la composition de caoutchouc et donc sa résistance à l'usure. Pour utiliser au mieux le pouvoir renforçant d'une charge renforçante dans une composition de caoutchouc, on cherche à disperser au mieux la charge renforçante dans la composition de caoutchouc. Or une composition de caoutchouc renforcée d'une silice ou d'un noir de carbone voit sa rigidité à cuit diminuer lorsque la dispersion de la silice ou du noir de carbone est améliorée. La diminution de la rigidité à cuit de la composition de caoutchouc se traduit au niveau de la performance d'un pneumatique par une modification de son comportement routier, notamment une moindre performance. Un niveau déjà bas de la rigidité à cuit d'une composition de caoutchouc impose au formulateur de compositions de caoutchouc de limiter la quantité de plastifiant qui peut être ajoutée dans la composition de caoutchouc ; le cas extrême étant de ne pas pouvoir en ajouter. Or l'ajout de plastifiant dans une composition de caoutchouc est un levier important de formulation. En jouant sur le taux de plastifiant et sur sa nature, le formulateur peut accéder à partir d'une même composition de base à un très grand nombre de compositions qui confèrent au pneumatique des performances différentes, et ceci par une opération simple qu'est l'ajout de plastifiant. La limitation de l'usage de plastifiant imposée par le bas niveau de rigidité à cuit de la composition de caoutchouc réduit cette possibilité.

30 Il est donc une préoccupation constante d'améliorer la dispersion d'une silice ou d'un noir de carbone dans une composition de caoutchouc tout en recherchant un bon compromis des propriétés de la composition de caoutchouc qui sont la rigidité à cuit, l'hystérèse et le renforcement de la composition de caoutchouc. La Demanderesse a découvert qu'une composition de caoutchouc renforcée d'une silice ou d'un noir de carbone et comprenant un composé 1,3-dipolaire portant un groupe époxyde permet de répondre à cette préoccupation.

35 Un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, une charge renforçante comprenant une silice ou un noir de carbone et un système de vulcanisation.

40 Un objet de l'invention est aussi un procédé pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Un autre objet de l'invention est un pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

5 I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

10

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "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).

15

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.

20

Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont aussi concernés les élastomères, les plastifiants, les charges....

25

Par élastomère diénique, doit être compris un élastomère comprenant des unités monomères diéniques, en particulier des unités de monomères 1,3-diènes. On entend par unité monomère diénique toute unité qui résulte de l'insertion d'un diène dans une chaîne polymère et qui contient une double liaison carbone carbone.

30

Le terme composé 1,3-dipolaire est compris selon la définition donnée par IUPAC. Par définition, il contient un dipôle.

35

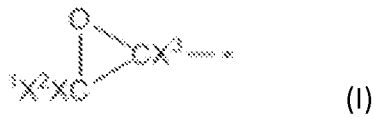
Dans la présente demande, on entend par groupe carboné un groupe qui contient un ou plusieurs atomes de carbone.

De manière connue, un groupe époxyde est un cycle éther à 3 membres dont 2 membres sont deux atomes de carbone et le troisième membre est un atome d'oxygène. Le groupe époxyde dans le composé 1,3-dipolaire utile aux besoins de l'invention est un cycle éther à 3

40

membres dont un premier membre est un atome de carbone présentant un rattachement au dipôle du composé 1,3-dipolaire. Typiquement, le groupe époxyde est de formule (I).

5



Dans la formule (I), le symbole * représente un rattachement au dipôle ; les symboles X^1 , X^2 et X^3 , représentent un atome ou un groupe d'atomes. Ils peuvent être identiques ou différents. Ils peuvent être, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un groupe substituant. De préférence, le groupe substituant est un groupe carboné, en particulier hydrocarboné. Le groupe substituant peut être aliphatique ou aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique. Comme groupe substituant conviennent particulièrement les alkyles et les aryles, plus particulièrement les alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle, ou les aryles ayant 6 à 12 atomes de carbone, de préférence phényle.

15

Selon un mode de réalisation plus préférentiel de l'invention, X^1 , X^2 et X^3 représentent chacun un atome d'hydrogène.

20

De préférence, le dipôle du composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile, auquel cas le dipôle du composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile $-C\equiv N\rightarrow O$.

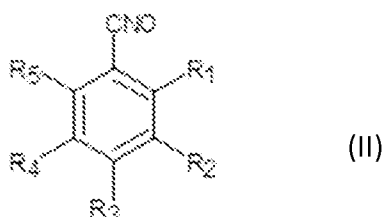
25

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire comprend un noyau benzénique substitué par le dipôle et de préférence aussi substitué en ortho du dipôle. Très avantageusement, le composé 1,3 dipolaire est un oxyde de nitrile aromatique, c'est-à-dire un composé aromatique substitué par un dipôle oxyde de nitrile. Mieux, le composé 1,3-dipolaire est un monoxyde de nitrile aromatique, ce qui correspond à un composé qui contient un seul dipôle oxyde de nitrile et qui est un composé aromatique substitué par le dipôle oxyde de nitrile.

30

Selon un mode de réalisation très particulier de l'invention, le composé 1,3-dipolaire contient un motif de formule (II) dans laquelle quatre des cinq symboles R_1 à R_5 , identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, et le cinquième symbole représente une chaîne carbonée permettant le rattachement au groupe époxyde, sachant qu'au moins un des R_1 et R_5 est différent d'un atome d'hydrogène.

35



40

On entend par groupe d'atomes un enchaînement d'atomes liés de façon covalente pour former une chaîne. Deux groupes R_i et R_{i+1} , pour i nombre entier allant 1 à 4, peuvent former ensemble avec les atomes de carbone du noyau benzénique auxquels ils se rattachent, un cycle.

5

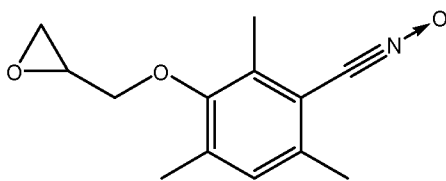
Selon une variante, R_1 , R_3 et R_5 représentent chacun un groupe hydrocarboné. De manière plus préférentielle R_1 , R_3 et R_5 représentent chacun un alkyle, de manière encore plus préférentielle un méthyle ou un éthyle.

10 Selon une autre variante, R_4 et R_5 forment un cycle aromatique avec les atomes de carbone du noyau benzénique auxquels ils se rattachent.

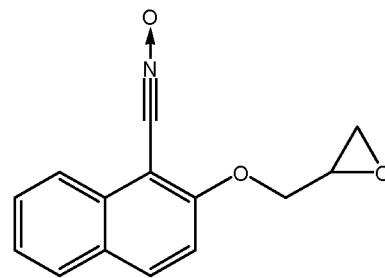
La chaîne carbonée représentée par le cinquième symbole peut être aliphatique ou aromatique, linéaire, ramifiée ou cyclique, de préférence saturée. Le cinquième symbole
15 représente préférentiellement une chaîne carbonée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence oxygène. On entend par chaîne carbonée une chaîne qui comprend un ou plusieurs atomes de carbone. La chaîne carbonée peut être une chaîne hydrocarbonée. La chaîne carbonée peut comprendre une ou plusieurs fonctions éther, en particulier le cinquième symbole comprend un motif $-CH_2O-$, le groupe méthylène étant
20 attaché au groupe époxyde.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le composé 1,3-dipolaire est très avantageusement un composé de formule (III) ou (IV).

25



(III)



(IV)

30

Le taux de composé 1,3-dipolaire peut varier dans une large mesure selon l'application envisagée de la composition de caoutchouc. Selon l'un quelconque des modes de réalisation
35 de l'invention, le composé 1,3-dipolaire est préférentiellement introduit dans la composition de caoutchouc à un taux allant de 0,01 à 5% molaire, plus préférentiellement de 0,01 à 1% molaire, encore plus préférentiellement de 0,1 à 1% molaire. Ce taux exprimé en pourcentage molaire, équivaut au nombre de moles de composé 1,3-dipolaire pour 100 moles d'unités monomères diéniques du polymère diénique utile aux besoins de l'invention.

40

L'élastomère diénique utile aux besoins de l'invention peut être :

- (a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment 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
5 entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
- (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
10 propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène ;
- (d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère ;
- (e) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués
15 avec l'éthylène, une α -monooléfine aliphatique acyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone ou leur mélange comme par exemple ceux décrits dans le document WO 2005028526, WO 2004035639 et WO 2007054224.

De préférence, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe des élastomères constitué
20 par les homopolymères de 1,3-butadiène, les homopolymères d'isoprène, les copolymères de 1,3-butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.

La charge renforçante comprend un noir de carbone ou une silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.
25 Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

30 Selon un mode réalisation de l'invention, le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la masse de la charge renforçante de la composition de caoutchouc. On dit alors que le noir de carbone est la charge renforçante majoritaire.

35 Selon un autre mode réalisation de l'invention, la silice représente plus de 50% en masse de la masse de la charge renforçante de la composition de caoutchouc. On dit alors que la silice est la charge renforçante majoritaire. Lorsque le noir de carbone est combiné à une silice qui est la charge renforçante majoritaire, le noir de carbone est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0.5 et 20 pce, notamment entre 2 et 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés
40 colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la silice.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale est compris entre 30 et 160 pce, plus préférentiellement entre 40 pce et 160 pce. En deçà de 30 pce, le renforcement de la composition de caoutchouc est insuffisant pour apporter un niveau de cohésion ou de résistance à l'usure adéquats du composant caoutchouteux du pneumatique comprenant cette composition. De manière encore plus préférentielle, le taux de charge renforçante totale est d'au moins 50 pce. Au-delà de 160 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le taux de charge renforçante totale est de préférence dans un domaine allant de 50 à 120 pce, notamment pour un usage dans une bande de roulement de pneumatique. L'une quelconque de ces plages de taux de charge renforçante totale peut s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

Pour coupler la silice à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage, notamment un silane, (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Plus particulièrement, on utilise des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650). A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$.

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de silice. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de silice utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement de la silice ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru.

La composition de caoutchouc comprend aussi un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que
5 décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et
10 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des mélanges externes d'articles finis en caoutchouc tels que des
15 pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention 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
20 130°C et 200°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
25 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être fabriquée par un procédé, autre objet de l'invention, qui comprend les étapes suivantes :

- au cours d'une première étape dite non productive malaxer l'élastomère diénique, le composé 1,3-dipolaire tel que défini précédemment en malaxant thermo-mécaniquement,
- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation en malaxant thermo-mécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C,
- 35 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite le système de vulcanisation,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

Le temps de contact entre l'élastomère diénique et le composé 1,3-dipolaire qui sont malaxés thermo-mécaniquement est ajusté en fonction des conditions du malaxage thermo-

mécanique, notamment en fonction de la température. Plus la température du malaxage est élevée, plus ce temps de contact est court. Typiquement il est de 1 à 5 minutes pour une température de 100 à 130°C.

5 Après l'incorporation de tous les ingrédients de la composition de caoutchouc, la composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant caoutchouteux pour la confection du pneumatique, notamment une bande de roulement
10 pour pneumatique.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation). Elle est préférentiellement utilisée dans un pneumatique, par exemple comme produit semi-fini.

15 Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

20

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II.1-Mesures et tests utilisés :

Analyse RMN :

25 L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 3 400 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BBFO-zgrad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Les échantillons sont solubilisés
30 dans le Diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO). Ce solvant est également utilisé pour le signal de lock. La calibration est réalisée sur le signal des protons du DMSO deutéré à 2.44ppm par rapport à une référence TMS à 0ppm. Le spectre RMN ^1H couplé aux expériences 2D HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D ^1H
35 quantitatif.

La détermination du taux molaire de composé oxyde de nitrile greffé est réalisée par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une « CryoSonde BBFO-zgrad-5 mm ». L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 5 secondes entre chaque acquisition. Les
40 échantillons sont solubilisés dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) dans le but d'obtenir un signal de « lock ».

Des expériences RMN 2D ont permis de vérifier la nature du motif greffé grâce aux déplacements chimiques des atomes de carbone et de proton.

Essais de traction :

5 Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. On mesure en première élongation le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte
10 apparente, en MPa) à 100% d'allongement noté MSA100 et à 300% d'allongement noté MSA300. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) selon la norme NF T 46-002.

Le rapport MSA300/MSA100 est l'indice de renforcement. Plus ce rapport est grand, plus le renforcement de la composition de caoutchouc est fort.

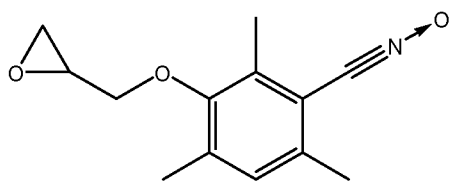
15

Propriétés dynamiques :

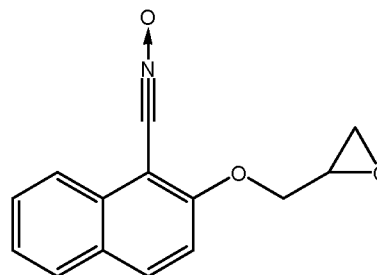
Les propriétés dynamiques $\tan(\delta)_{\text{max}}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de
20 section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) à 25% de déformation, le facteur de perte $\tan(\delta)$ et l'écart de
25 module (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1 et 100% de déformation (effet Payne). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\text{max}}$.

II.2-Synthèse des composés 1,3-dipolaires :

Les composés 1,3-dipolaires D-1 et D-2, respectivement de formule (III) et (IV) ont été
30 préparés.



(III)

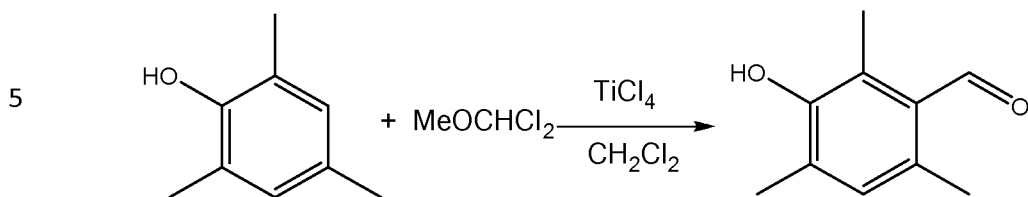


(IV)

Synthèse d'un composé cible 1 :

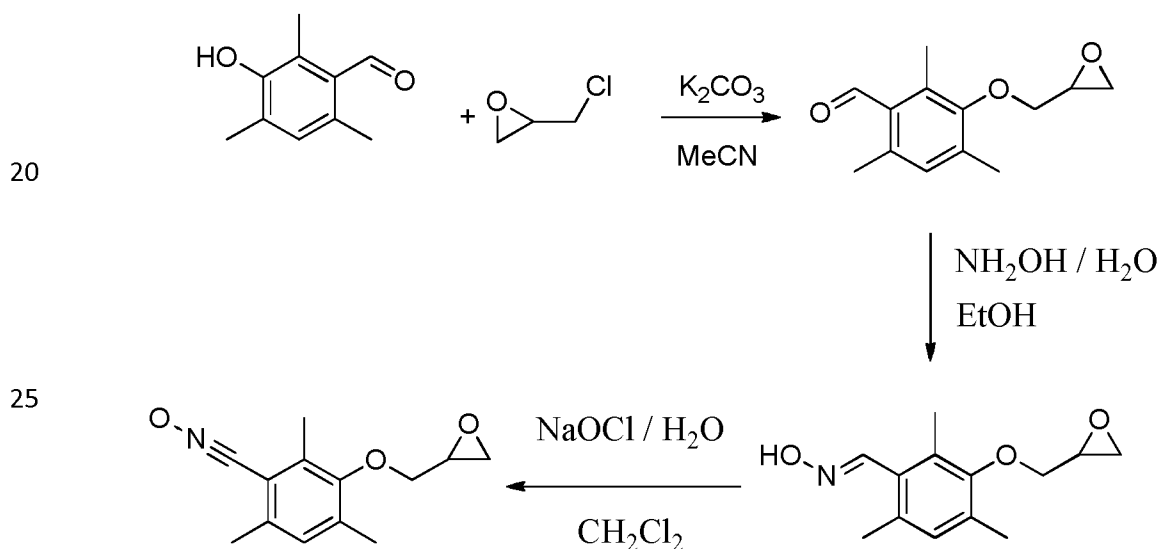
Le composé cible 1 est un précurseur utilisé dans la synthèse du composé 1,3-dipolaire D-1.

Schéma 1 :



10 Le composé cible 1 peut être obtenu selon une procédure décrite dans l'article *Yakubov, A. P.; Tsyganov, D. V.; Belen'kij, L. I.; Krayushkin, M. M. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation); vol. 40; nb. 7.2; (1991); p. 1427 - 1432; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya; nb. 7; (1991); p. 1609 – 1615.*

15 **Synthèse du 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzonitrile oxyde (D-1) :**



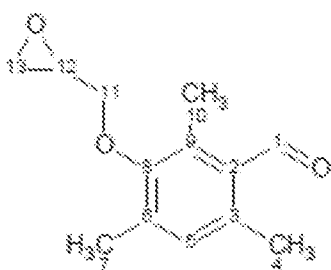
Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (cible 2) :

A un mélange de 3-hydroxy-2,4,6-triméthylbenzaldéhyde (40,00 g, 0,244 mol) et d'épichlorhydrine (56,35 g, 0,609 mol) dans l'acétonitrile (100 ml) est ajouté le carbonate de potassium (50,50 g, 0,365 mol). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 60 °C et ensuite agité pendant 2.5-3 heures à 70 °C. Après retour à 40-50 °C, le mélange réactionnel est dilué avec un mélange d'eau (250ml) et d'éthylacétate (250 ml), puis maintenu sous agitation pendant 10 minutes. La phase organique est séparée et lavée avec de l'eau (4 fois par 125 ml). Le solvant est évaporé sous pression réduite ($T_{\text{bain}} 37 \text{ °C}$, 40 mbar). Une huile rouge (66,43 g) est obtenue.

40 Le produit secondaire de la réaction, le 3,3'-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(oxy))bis(2,4,6-triméthylbenzaldéhyde) est séparé du produit cible 2 par chromatographie sur colonne de

silice (éluant : éthylacétate / éther de pétrole = 1 / 4). Après récupération des fractions du produit cible 2, les solvants sont évaporés sous pression réduite (T_{bain} 36 °C, 21 mbar). De l'éther de pétrole (120 ml) est ajouté au résidu et la suspension est maintenue sous agitation à -18°C pendant 2 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (40/60) (3 fois 25 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (40,04 g, rendement massique de 75 %) avec un point de fusion de 52 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ¹H).

Tableau d'attribution :



	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	10.37	193.3
2	/	131.1
3	/	132.8
4	2.4	19.2
5	6.94	131.3
6	/	136.3
7	2.2	16.1
8	/	153.4
9	/	135.7
10	2.4	11.7
11	3.50/4.00	73.4
12	3.29	49.6
13	2.60/2.76	42.9

Solvant DMSO

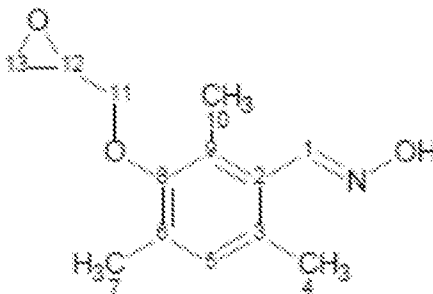
35 Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde oxime (cible 3) :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde (46,70 g, 0,212 mol) dans l'alcool éthylique (750 ml) est ajoutée à température ambiante une solution d'hydroxylamine (16,81 g, 0,254 mol, 50 % dans l'eau, Aldrich) dans l'alcool éthylique (75 ml). Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 23°C (T_{bain}). Après évaporation du solvant (T_{bain} 24°C, 35 mbar), de l'éther de pétrole (40/60) (150 ml) est ajouté. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre par l'éther de pétrole (100 ml). Le produit brut est solubilisé

dans un mélange d'acétate d'éthyle (650 ml) et d'éther de pétrole (650 ml) à température ambiante et cette solution est filtrée sur une couche de silicagel (\varnothing 9 cm, 2,0 cm de SiO₂).

Les solvants sont évaporés (T_{bain} 22-24°C) et le produit cible 3 est séché sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (43,81 g, rendement massique de 88 %) avec un point de fusion de 77 °C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ¹H)

Tableau d'attribution :



	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)
1	8.2	147.3
2	/	129.1
3	/	129.2
4	2.18	20.1
5	6.85	130.2
6	/	130.3
7	2.15	15.7
8	/	153.1
9	/	131.7
10	2.18	13.1
11	3.48/3.96	73.3
12	3.27	49.6
13	2.60/2.76	42.8

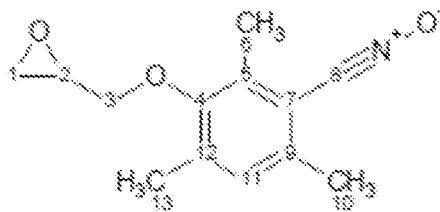
Solvant DMSO

Synthèse de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde oxime (D-1) :

A une solution de 2,4,6-triméthyl-3-(oxiran-2-ylméthoxy)benzaldéhyde oxime (17,00 g, 0,072 mol) dans du dichlorométhane (350 ml) refroidie jusqu'à 3°C est ajoutée au goutte à goutte une solution aqueuse de NaOCl dans l'eau (62,9 g Cl actif/L) (126 ml) pendant 10-15 minutes. La température du milieu réactionnel reste comprise entre 3 et 5°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 1 heure à température 3-5°C. La phase aqueuse est séparée et extraite avec du dichlorométhane (25 ml). Les phases organiques réunies sont lavées avec de l'eau (3 fois 75 ml). Le solvant est évaporé à pression réduite (T_{bain} 22°C, 35

mbar). A ce résidu est additionné de l'éther de pétrole (40/60) (90 ml) et la suspension est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 10-12 heures. Le précipité est filtré et lavé sur le filtre avec de l'éther de pétrole (3 fois par 30 ml) et enfin séché pendant 10-15 heures sous pression atmosphérique à température ambiante. Un solide blanc (15,12 g, rendement massique de 90 %) avec un point de fusion de 63°C est obtenu. La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN ¹H).

Tableau d'attribution :



	δ ¹ H (ppm)	δ ¹³ C (ppm)
1	2.59/2.76	43.0
2	3.28	49.6
3	3.51/4.03	73.5
4	/	153.0
5	/	136.3
6	2.27	14.3
7	/	111.7
8	/	/
9	/	134.4
10	2.18	15.9
11	7.01	129.9
12	/	134.0
13	2.27	19.5

Solvant DMSO

Synthèse du 2-(glycidyoxy)-1-naphtonitrile oxide (D-2) :

Le composé D-2 est synthétisé selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet US 20120046418A1.

II.3-Préparation des compositions de caoutchouc:

On prépare six compositions de caoutchouc, respectivement ST, S1, S2, NT, N1 et N2. La formulation des compositions figure dans le tableau I. Les compositions S1, S2, N1 et N2 sont des compositions conformes à l'invention, puisqu'elles sont à base d'un élastomère diénique

(copolymère de 1,3-butadiène et de styrène à 26% d'unité styrène et à 56% d'unité butadiène-1,2 (vinyle), d'un composé 1,3 dipolaire portant un groupe époxyde et introduit dans la composition à hauteur de 0.5% molaire, d'un système de vulcanisation et d'une silice ou d'un noir de carbone à titre de charge renforçante. Les compositions ST et NT sont des compositions témoin, puisqu'elles ne sont pas à base de composé 1,3-dipolaire portant un groupe époxyde. La composition ST est renforcée d'une silice et est la composition témoin des compositions S1 et S2, également renforcées d'une silice. La composition NT est renforcée d'un noir de carbone et est la composition témoin des compositions N1 et N2, également renforcées d'un noir de carbone. On incorpore les constituants de la composition de caoutchouc selon le procédé conforme à l'invention à la réserve près que pour ST et NT le composé 1,3-dipolaire n'est pas utilisé. On calibre ensuite sous forme de plaques (épaisseur de 2 à 3mm) les compositions de caoutchouc, on les vulcanise et on mesure leurs propriétés. Les résultats figurent dans le tableau II. Les résultats sont indiqués en base 100 par rapport à la composition témoin : la valeur indiquée pour une composition est le rapport entre la valeur mesurée sur la composition et la valeur mesurée sur la composition témoin.

En mélange silice ou en mélange noir de carbone, l'introduction du composé 1,3-dipolaire portant un groupe époxyde dans la composition de caoutchouc permet d'améliorer significativement la dispersion de la charge renforçante dans la composition de caoutchouc, tout en maintenant un bon compromis entre les propriétés de renforcements, d'hystérèse et de rigidité à cuit. En effet, on observe une très forte diminution de la non-linéarité ΔG^* sans diminution de l'indice de renforcement MSA300/MSA100, ce qui traduit une très forte amélioration de la dispersion de la charge renforçante dans la composition de caoutchouc. Ce résultat est obtenu alors que les propriétés de rigidité à cuit et d'hystérèse de la composition de caoutchouc sont quasiment maintenues.

Tableau I

Composition	ST	S1	S2	NT	N1	N2
SBR	100			100		
SBR + D-1		100			100	
SBR +D-2			100			100
Silice (1)	60	60	60			
Silane (2)	4,8	4,8	4,8			
Noir de carbone(3)				50	50	50
Antioxydant (3)	3	3	3	3	3	3
Paraffine (4)	1	1	1	1	1	1
ZnO (5)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Acide stéarique	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (6)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

(1) Silice « 160 MP » commercialisée par Solvay

(2) TESPT commercialisé par Evonik sous la référence « SI69»

(3) Noir de carbone N234

(4) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine de la société Flexsys

(5) Agent de mise en œuvre Paraffine 6266

(6) Oxyde de zinc

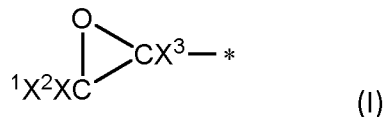
(7) N-cylohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure » de la société Flexsys)

Tableau II

Composition	ST	S1	S2	NT	N1	N2
G* 23°C	100	96	101	100	101	100
ΔG^* 23°C	100	43	43	100	70	57
Tan δ max 23°C	100	100	100	100	97	93
MSA300/MSA100	100	134	127	100	101	105

REVENDEICATIONS

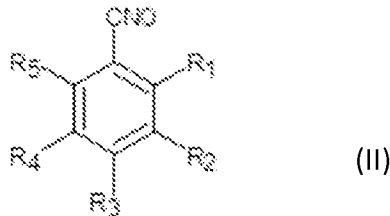
- 5 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, un composé 1,3-dipolaire comportant un groupe époxyde, une charge renforçante comprenant une silice ou un noir de carbone et un système de vulcanisation.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle le groupe époxyde est de formule (I)
- 10



dans laquelle

- 15 - * représente un rattachement au dipôle,
 - X^1 , X^2 et X^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe substituant.
3. Composition de caoutchouc selon la revendication 2 dans laquelle le groupe substituant est un groupe hydrocarboné.
- 20
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 dans laquelle le groupe substituant est un alkyle ou un aryle.
- 25 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 dans laquelle le X^1 , X^2 et X^3 représentent chacun un atome d'hydrogène.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé 1,3-dipolaire est un oxyde de nitrile.
- 30 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composé 1,3-dipolaire comprend un noyau benzénique substitué par le dipôle.
- 35 8. Composition de caoutchouc selon la revendication 7 dans laquelle le noyau benzénique est substitué en ortho du dipôle.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le composé 1,3-dipolaire est un monoxyde de nitrile aromatique.
- 40

10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le composé 1,3-dipolaire contient un motif de formule (II) dans laquelle quatre des cinq symboles R1 à R5, identiques ou différents, sont chacun un atome ou un groupe d'atomes, et le cinquième symbole représente une chaîne carbonée permettant le rattachement au groupe époxyde, sachant qu'au moins un des R1 et R5 est différent d'un atome d'hydrogène



11. Composition de caoutchouc selon la revendication 10 dans laquelle R1, R3 et R5 représentent chacun un groupe hydrocarboné, de préférence alkyle, de manière plus préférentielle méthyle ou éthyle.

12. Composition de caoutchouc selon la revendication 10 dans laquelle R4 et R5 forment un cycle aromatique avec les atomes de carbone du noyau benzénique auxquels ils se rattachent.

13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe des élastomères constitué par les homopolymères de 1,3-butadiène, les homopolymères d'isoprène, les copolymères de 1,3-butadiène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.

14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.

15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans laquelle la silice représente plus de 50% en masse de la charge renforçante.

16. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 qui comprend les étapes suivantes :

- au cours d'une première étape dite non productive malaxer l'élastomère diénique, le composé 1,3-dipolaire tel que défini précédemment en malaxant thermo-mécaniquement,
- ajouter ensuite la charge renforçante, le cas échéant les autres ingrédients de la composition de caoutchouc à l'exception du système de vulcanisation, en malaxant thermo-mécaniquement jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130 et 200°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

- incorporer ensuite le système de vulcanisation,
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

5 17. Pneumatique qui comprend une composition de caoutchouc définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2018/052917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 9/06</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C; C08L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013123418 A1 (ARAUJO DA SILVA JOSE [FR] ET AL) 16 May 2013 (2013-05-16) abstract tables 7, 9 paragraph [0208] paragraph [0209] paragraph [0210]	1-17
A	WO 2017009150 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 January 2017 (2017-01-19) abstract table 1 page 21	1-17
A	US 2012046418 A1 (SEO AKISHIGE [JP] ET AL) 23 February 2012 (2012-02-23) abstract examples C1-C6	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 March 2019		Date of mailing of the international search report 27 March 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Laïb, Samia Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2018/052917

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2013123418	A1	16 May 2013	BR	112013000625	A2	28 June 2016
				CN	102985444	A	20 March 2013
				EP	2593486	A1	22 May 2013
				FR	2962737	A1	20 January 2012
				JP	5864568	B2	17 February 2016
				JP	2013531726	A	08 August 2013
				KR	20130093600	A	22 August 2013
				US	2013123418	A1	16 May 2013
				WO	2012007442	A1	19 January 2012
				WO	2017009150	A1	19 January 2017
EP	3319972	A1	16 May 2018				
FR	3038607	A1	13 January 2017				
US	2018194787	A1	12 July 2018				
WO	2017009150	A1	19 January 2017				
US	2012046418	A1	23 February 2012				
				JP	2012041447	A	01 March 2012
				US	2012046418	A1	23 February 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052917

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/06 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 C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2013/123418 A1 (ARAUJO DA SILVA JOSE [FR] ET AL) 16 mai 2013 (2013-05-16) abrégé tableaux 7, 9 alinéa [0208] alinéa [0209] alinéa [0210]	1-17
A	WO 2017/009150 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 19 janvier 2017 (2017-01-19) abrégé tableau 1 page 21	1-17
A	US 2012/046418 A1 (SEO AKISHIGE [JP] ET AL) 23 février 2012 (2012-02-23) abrégé exemples C1-C6	1-17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 4 mars 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/03/2019
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 Laïb, Samia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/052917

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2013123418 A1	16-05-2013	BR 112013000625 A2	28-06-2016
		CN 102985444 A	20-03-2013
		EP 2593486 A1	22-05-2013
		FR 2962737 A1	20-01-2012
		JP 5864568 B2	17-02-2016
		JP 2013531726 A	08-08-2013
		KR 20130093600 A	22-08-2013
		US 2013123418 A1	16-05-2013
		WO 2012007442 A1	19-01-2012

WO 2017009150 A1	19-01-2017	CN 107810230 A	16-03-2018
		EP 3319972 A1	16-05-2018
		FR 3038607 A1	13-01-2017
		US 2018194787 A1	12-07-2018
		WO 2017009150 A1	19-01-2017

US 2012046418 A1	23-02-2012	JP 5558264 B2	23-07-2014
		JP 2012041447 A	01-03-2012
		US 2012046418 A1	23-02-2012
