

(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 septembre 2015 (17.09.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/135847 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) **C08L 21/00** (2006.01)
C08K 5/41 (2006.01) **C08L 7/00** (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) **C08K 5/00** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/054718

(22) Date de dépôt international :
6 mars 2015 (06.03.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1452074 13 mars 2014 (13.03.2014) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [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) Inventeur : **BELIN, Lionel**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, Place des Carnes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN

LIN, Place des Carnes-Déchaux, DGD/PI - F35/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, 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))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A THIOSULPHATE SALT AND A ZINC OXIDE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN SEL DE THIOSULFATE ET UN OXYDE DE ZINC

(57) Abstract : The rubber composition comprises a thiosulphate salt, from 2 to 7 phr of a zinc oxide and a salt of an alkaline-earth, alkali or lanthanide metal.

(57) Abrégé : La composition de caoutchouc comprend un sel de thiosulfate, de 2 à 7 d'un oxyde de zinc et un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.



WO 2015/135847 A1

Composition de caoutchouc comprenant un sel de thiosulfate et un oxyde de zinc

[001] L'invention concerne les compositions utilisables notamment pour la fabrication de produits semi-finis et de pneumatiques.

[002] On connaît de l'état de la technique, un produit semi-fini comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc. L'élément de renfort métallique comprend un ou plusieurs éléments de renfort filaires métalliques, par exemple en acier, comprenant une âme métallique revêtue d'un revêtement métallique, par exemple du laiton. La composition de caoutchouc comprend du caoutchouc naturel en tant qu'élastomère diénique, de la silice en tant que charge renforçante, un système de vulcanisation comprenant notamment du soufre et de l'oxyde de zinc, ainsi que divers additifs. L'oxyde de zinc a pour fonction principale d'activer la vulcanisation entre l'élastomère diénique et le soufre. Cependant, l'oxyde de zinc a également pour autre fonction de permettre l'incorporation du soufre dans une interface adhésive entre l'âme métallique de chaque élément de renfort filaire métallique et la composition de caoutchouc. Cette interface adhésive comprend un mélange d'oxyde de zinc, de sulfure de zinc et de sulfure de cuivre issus de la réaction entre le laiton et la composition de caoutchouc. Ainsi, on utilise généralement une quantité relativement importante d'oxyde de zinc, par exemple comprise entre 8 et 12 pce.

[003] On connaît également du document JP2009084410, une composition de caoutchouc comprenant du caoutchouc naturel en tant qu'élastomère diénique, de la silice en tant que charge renforçante, un système de vulcanisation comprenant notamment du soufre et de l'oxyde de zinc ainsi que divers additifs tels que plusieurs promoteurs d'adhésion comprenant de l'acétylacétonate de cobalt et de l'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate de sodium (HTSNa). Une telle composition permet d'obtenir une adhésion améliorée et présentant une sensibilité limitée aux températures élevées et à une atmosphère humide par rapport à une composition classique dépourvue d'acétylacétonate de cobalt et/ou d'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate de sodium telle que décrite au paragraphe précédent. Les compositions divulguées dans JP2009084410 comprennent entre 0,1 et 0,45 pce d'acétylacétonate de cobalt, entre 4 et 10 pce d'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate de sodium (HTSNa) dihydraté et 10 pce d'oxyde de zinc.

[004] D'une part, l'acétylacétonate de cobalt, et de façon plus générale les sels de cobalt, sont relativement chers. De plus, on souhaite autant que possible limiter la quantité à employer de ces sels de cobalt pour réduire leur impact environnemental.

5 **[005]** L'invention a pour but une composition permettant de remplacer les sels de cobalt tout en conservant de bonnes propriétés de caoutchouterie, notamment en fluidité, et une adhésion élevée, notamment en milieu chaud et humide.

[006] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc, comprenant un sel de thiosulfate, de 2 à 7 pce d'un oxyde de zinc et un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.

10 **[007]** La combinaison des composants de la composition selon l'invention permet, d'une part, de remplacer les sels de cobalt et, d'autre part, de diminuer l'utilisation d'oxyde de zinc tout en, de façon très surprenante, améliorant les performances d'adhésion avec l'élément de renfort métallique et en conservant les propriétés de caoutchouterie à un bon niveau, notamment la fluidité. Ainsi, contrairement à ce
15 qu'aurait pu envisager l'homme du métier, c'est-à-dire augmenter le taux d'oxyde de zinc pour renforcer l'interface adhésive afin de compenser la diminution, voire la suppression des sels de cobalt, un faible taux d'oxyde de zinc est une caractéristique essentielle de l'invention permettant d'obtenir une excellente adhésion en milieu chaud et humide comme le démontrent les résultats tests exposés ci-après.

20 **[008]** En outre, les sels de thiosulfate sont relativement peu onéreux et relativement neutres vis-à-vis de l'environnement.

[009] On pourra envisager d'utiliser divers sels d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide, par exemple des sels de potassium, de magnésium, de lithium, de calcium ou encore de néodyme.

25 **[010]** Dans la présente demande, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de la borne « a » jusqu'à la borne « b » c'est-à-dire incluant les bornes strictes « a » et « b ».

30 **[011]** Dans un mode de réalisation préféré, le sel de thiosulfate est un sel d'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate.

[012] De préférence, le sel de thiosulfate est l'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate de sodium. D'autres sels de l'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate peuvent être utilisés, par exemple les sels de potassium ou de calcium.

35 **[013]** Avantagusement, la composition comprend de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 1 à 3 pce du sel de thiosulfate.

[014] Le sel de thiosulfate pourra être utilisé sous sa forme hydraté ou non.

[015] Avantageusement, la composition comprend de 3 à 6 pce d'un oxyde de zinc et plus préférentiellement de 3 à 5 pce d'un oxyde de zinc.

5 **[016]** Avantageusement, la composition comprend au plus 0,1 pce, de préférence au plus 0,05 pce d'un sel d'un métal de transition. Avantageusement, le sel du métal de transition est choisi parmi les sels de cobalt, les sels de nickel, les sels de fer, les sels de manganèse, les sels de chrome, les sels de cadmium et les sels de cuivre et plus préférentiellement est un sel de cobalt.

10 **[017]** De préférence, la composition est dépourvue de sel de cobalt, c'est-à-dire qu'elle comprend au plus 0,01 pce du sel de cobalt. En particulier, les sels de cobalt absents de la composition sont choisis parmi l'acétylacétonate de cobalt, le naphtéate de cobalt, le résinate de cobalt, le stéarate de cobalt, le tallate de cobalt, le benzoyleacétonate de cobalt et le boro Rosinate o-Toluate de Cobalt.

15 **[018]** Avantageusement, le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un acétylacétonate d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.

[019] Dans un mode de réalisation, la composition comprend de préférence un sel d'un métal alcalino-terreux. Ainsi, on pourra envisager préférentiellement des sels de magnésium.

20 **[020]** Avantageusement, la composition comprend de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 0,5 à 2 pce du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide. Un tel sel permet d'améliorer les propriétés de caoutchouterie de la composition, notamment de baisser son hystérèse, sans pour autant réduire ses propriétés d'adhésion.

[021] La composition peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

25 **[022]** Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant.

30 **[023]** Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids. Le sigle « pce » signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère.

[024] De préférence, la composition comprend un élastomère diénique.

35 **[025]** Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[026] De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition est choisi dans le groupe des élastomères diéniques constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), 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), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

[027] Les compositions peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

[028] De préférence, la composition comprend une charge renforçante.

[029] Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

[030] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).

[031] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

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

[033] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogenée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

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

[034] Le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 0 à 120 pce bornes incluses, plus préférentiellement de 0 à 70 pce bornes incluses, plus particulièrement de 5 à 70 pce bornes incluses et plus préférentiellement également de 0 à 60 pce bornes incluses et très préférentiellement de 5 à 60 pce bornes incluses, l'optimum étant bien entendu différent selon les applications particulières visées.

[035] Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents. Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice.

[036] Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce bornes incluses (préférentiellement de 0 à 60 pce bornes incluses), en particulier également de 5 à 70 pce bornes incluses, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 60 pce bornes incluses.

[037] De façon avantageuse, la composition comprend au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice.

[038] L'utilisation de la résine et de l'oxyde permet d'obtenir une excellente adhésion, de préférence dans le cas où la composition comprend une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice. Par majoritairement, on comprend que la proportion en poids de silice est supérieure à la proportion en poids du reste des autres charges renforçantes de la composition, que ces charges soient organiques, comme par exemple le noir de carbone, ou inorganiques.

[039] De préférence, la composition comprend des additifs divers.

[040] Les compositions peuvent 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 plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que des anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes telles que des bismaleimides, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[041] Parmi les additifs non usuels, et conformément à l'invention, la composition comprend de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 0,5 à 2 pce du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide. De préférence, la composition comprend un sel d'un métal alcalino-terreux. De préférence le sel est un acétylacétonate. Plus préférentiellement, le sel est un acétylacétonate de magnésium.

[042] De préférence, la composition comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation. Le système de réticulation, ici de vulcanisation comprend du soufre ou un agent donneur de soufre, un activateur de vulcanisation et un accélérateur de vulcanisation. Le système peut éventuellement comprendre un des composés choisi parmi un peroxyde, un bismaléimide et un retardateur de vulcanisation.

[043] Le système de vulcanisation comprend de préférence du soufre et un accélérateur en particulier du type sulfénamide, tel que choisi dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"),

N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés.

5 **[044]** Le système de vulcanisation comprend éventuellement d'autres accélérateurs et activateurs de vulcanisation tels que l'acide stéarique. Le système de vulcanisation comprend également éventuellement un retardateur de vulcanisation, par exemple le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (en abrégé "CTP").

10 **[045]** Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce bornes incluses. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 15 pce bornes incluses. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses. Conformément à l'invention,
15 le taux d'oxyde de zinc est de 2 à 7 pce, de préférence de 3 à 6 pce et plus préférentiellement de 3 à 5 pce.

[046] L'invention a pour autre objet un produit semi-fini comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

20 **[047]** Des exemples de produits semi-finis sont des nappes d'armatures de sommet, et des nappes d'armatures de carcasse.

[048] La composition de caoutchouc du produit semi-fini peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

25 **[049]** Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

[050] La composition de la masse de caoutchouc au contact de l'élément de renfort métallique est uniforme, c'est-à-dire identique en chaque point de la masse de caoutchouc. Le pneumatique peut se trouver sous forme crue et est alors
30 généralement appelée ébauche, ou vulcanisée et est alors généralement appelé pneumatique.

[051] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un sel de thiosulfate et de 2 à 7 pce d'un oxyde de zinc en tant que promoteur d'adhésion entre une composition de caoutchouc et un élément de renfort métallique.

35 **[052]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif.

[053] TESTS COMPARATIFS

[054] On a comparé plusieurs compositions de gomme dont les composants et leurs proportions sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous. Les quantités des composants des différentes compositions sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce). Le tableau 1 rassemble les données de compositions T, T01, T02, T03, T04 dans lesquelles on a fait varier le taux de sel de cobalt, de sel de thiosulfate et de sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide sans faire varier le taux d'oxyde de zinc. Le tableau 2 rassemble les données de la composition T, de compositions T05, T06, T07 et M01, identiques respectivement aux compositions T01, T02, T03 et T04 à l'exception du taux d'oxyde de zinc. Le tableau 2 rassemble également les données d'une composition M02 selon l'invention. La composition M01 est également conforme à l'invention.

[055] Les valeurs des différentes propriétés mesurées (adhésion et propriétés de caoutchouterie) sont indiquées en en base 100 par rapport aux valeurs des propriétés correspondantes de la composition T. Lorsque la valeur de la propriété est supérieure à 100, la composition testée est plus performante que la composition T vis-à-vis de la propriété testée. A l'inverse, lorsque la valeur de la propriété est inférieure à 100, la composition testée est moins performante que la composition T vis-à-vis de la propriété testée.

[056] Compositions testées

[057] Les compositions des tableaux 1 et 2 comprennent toutes un élastomère, ici un caoutchouc naturel ainsi qu'une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice, ici au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice. La silice est de type "HD"-Zeosil 1165MP"de la société RHODIA sous forme de microperles (BET et CTAB : environ 150-160 m²/g). L'anti-oxydant est le N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD"de la société FLEXSYS). L'organosilane est le TESPT ("Si69" de la société EVONIK). L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société FLEXSYS). Le sel de cobalt est l'acétylacétonate de cobalt. Le retardateur de vulcanisation de la composition T est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (n°CAS 17796-82-6). Le sel de thiosulfate est un sel d'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate (société NOCIL MUMBAI). Le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est ici un acétylacétonate de magnésium ("NACEM Magnesium " de la société NIHO KAGAKU SANGYO, n° CAS 68488-07-3).

[058] Préparation des compositions testées

[059] Les compositions sont fabriquées 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 thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale (notée Tmax) comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation ; de telles phases ont été décrites par exemple dans les documents précités EP 501227, EP 735088, WO00/05300, WO00/05301 ou W002/083782.

[060] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge inorganique renforçante, anti-oxydant, sel de thiosulfate, sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation ; lorsque la densité apparente de la charge inorganique renforçante est faible (cas général des silices), il peut être avantageux de fractionner son introduction en deux ou plusieurs parties. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

[061] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température comprenant notamment l'oxyde de zinc, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

[062] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de produits semi-finis tels que des nappes d'armatures de sommet, des nappes d'armatures de carcasse ou de produit fini tel qu'un pneumatique dans lesquels un élément de renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc.

[063] La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou de la taille du pneumatique.

[064] Test d'adhésion

[065] On réalise le test de pelage conformément à la norme ASTM D-4393-98 sur des éprouvettes comprenant des câbles métalliques intercalés entre deux bandes de caoutchouc. Les câbles métalliques utilisés sont des câbles de structure 2.30NF.

[066] On mesure la force nécessaire pour décoller ou peler l'interface câble/caoutchouc entre les câble et une des deux bandes. L'aspect de l'interface pelée est évalué par une note représentative du faciès de pelage.

[067] Si, pour une composition donnée, le nombre de câbles dénudés est inférieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin, l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est meilleure que celle de l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus élevée (supérieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés. A l'inverse, si, pour une composition donnée, le nombre de câble dénudés est supérieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin, l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est moins bonne que celle de l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus petite (inférieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés.

[068] Le test d'adhésion décrit ci-dessus est réalisé avec des éprouvettes vulcanisées et/ou vieilles dans deux conditions A et B.

[069] La condition A (vieillesissement vapeur) correspond à un test effectué sur une éprouvette comprenant la composition crue et vieillie quelques heures à une température supérieure à 100°C.

5 **[070]** La condition B (vieillessement humide à cuit) correspond à un test effectué sur une éprouvette cuite pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C et vieillie pendant plusieurs jours à une température supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

10 **[071]** Les compositions T06 et M01 sont celles qui présentent les meilleures performances d'adhésion dans les conditions A et B. La seule utilisation du sel de thiosulfate (composition T02) ou la seule baisse du taux d'oxyde de zinc (composition T05) n'améliore pas, voire dégrade, l'adhésion dans les conditions A et B. Au contraire, la combinaison de l'utilisation sel de thiosulfate et d'un faible taux d'oxyde de zinc permet d'obtenir une adhésion dans les conditions A et B améliorée par rapport à toutes les autres compositions.

[072] Propriétés de caoutchouterie

15 **[073] P60**

[074] On mesure les pertes hystérétiques, notées P60, en pourcentage de rebond au sixième rebond à 60°C conformément à la norme ISO R17667.

[075] Tan δ à 10%

20 **[076]** Le facteur de perte est mesuré sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000) selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de la composition testée vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section) soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alternée, à la fréquence de 10 HZ, dans les conditions normales de température. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête-à-crête de 0,1% à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). La valeur de tan δ à 10% est mesurée à 10% de déformation.

[077] Essais de traction

30 **[078]** Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture des compositions de gomme. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), Les contraintes à la rupture

35

(en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, et dans les conditions normales d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative).

[079] Plasticité Mooney

5 **[080]** La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange généralement cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C et ici 60°C . Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et
10 on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec $1 \text{ UM} = 0,83 \text{ Newton.mètre}$).

15 **[081]** Même si certaines propriétés de caoutchouterie sont peu impactées, et même parfois améliorées, par l'utilisation du sel de thiosulfate et du bas taux d'oxyde de zinc dans les compositions T05, T06 et T07, la fluidité (Mooney) de ces compositions est réduite. A l'inverse, la fluidité (Mooney) des compositions M01 et M02 conformes à l'invention est maintenue au niveau du témoin.

20 **[082]** L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation précédemment décrits.

[083] L'invention pourra être mise en œuvre avec des fils unitaires ou bien des câbles, par exemple des câbles à une couche, à plusieurs couches ou à torons.

25 **[084]** On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation et variantes décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que ceux-ci soient compatibles entre eux.

Tableau 1

Composition	T	T01	T02	T03	T04
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100
Noir de Carbone	4	4	4	4	4
Silice	40	40	40	40	40
Anti-oxydant	2	2	2	2	2
Sel de Cobalt	1	0	0	0	0
Organosilane	4	4	4	4	4
Oxyde de zinc	8	8	8	8	8
Acide stéarique	1	1	1	1	1
Soufre	6	6	6	6	6
Accélérateur de vulcanisation	1	1	1	1	1
Retardateur de vulcanisation	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HTSNa	0	0	2	0	2
N56	0	0	0	1	1
Propriétés de caoutchouterie					
P60	100	110	110	110	110
Tan δ à 10%	100	110	110	110	110
Rigidité	100	100	100	95	100
Plasticité Mooney	100	105	100	100	100
Adhésion					
Vieillissement 1	100	100	105	100	100
Vieillissement 2	100	100	105	100	100

Tableau 2

Composition	T	T05	T06	T07	M01	M02
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100
Noir de Carbone	4	4	4	4	4	4
Silice	40	40	40	40	40	40
Anti-oxydant	2	2	2	2	2	2
Sel de Cobalt	1	0	0	0	0	0
Organosilane	4	4	4	4	4	4
Oxyde de zinc	8	4	4	4	4	6
Acide stéarique	1	1	1	1	1	1
Soufre	6	6	6	6	6	6
Accélérateur de vulcanisation	1	1	1	1	1	1
Retardateur de vulcanisation	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
HTSNa	0	0	2	0	2	2
N56	0	0	0	1	1	1
Propriétés de caoutchouterie						
P60	100	110	105	100	105	110
Tan δ (10%)	100	110	105	100	110	110
Rigidité	100	100	100	100	100	100
Mooney	100	95	95	95	100	100
Adhésion						
Condition A	100	90	130	105	120	110
Condition B	100	90	110	90	110	110

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un sel de thiosulfate, de 2 à 7 pce d'un oxyde de zinc et un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.
- 5 2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le sel de thiosulfate est un sel d'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le sel de thiosulfate est l'hexaméthylène 1,6-bisthiosulfate de sodium.
- 10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 1 à 3 pce du sel de thiosulfate
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 3 à 6 pce d'un oxyde de zinc et plus préférentiellement de 3 à 5 pce d'un oxyde de zinc.
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au plus 0,1 pce et de préférence au plus 0,05 pce d'un sel d'un métal de transition.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un acétylacétonate d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.
- 20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le sel est un sel d'un métal alcalino-terreux.
9. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le sel d'un métal alcalino-terreux est un sel de magnésium.
- 25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 0,5 à 2 pce du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.
- 30 11. Produit semi-fini, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Pneumatique, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 35

13. Utilisation d'un sel de thiosulfate, de 2 à 7 pce d'un oxyde de zinc et d'un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide en tant que promoteur d'adhésion entre une composition de caoutchouc et un élément de renfort métallique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/054718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B60C1/00 C08K5/00	C08K5/41 C08K3/22 C08L21/00 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.
Y	EP 0 109 955 A2 (MONSANTO EUROPE SA [BE]) 30 May 1984 (1984-05-30) page 21 page 23 pages 35,36 claim 26	1-13
Y	EP 0 933 392 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 4 August 1999 (1999-08-04) paragraphs [0031], [0035], [0049], [0055] tables 1-4 claims 1,9,10	1-13
A	WO 96/34043 A1 (MONSANTO CO [US]) 31 October 1996 (1996-10-31) examples 4,5; table I example 22; table IV	1-13
	- / - -	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 April 2015		Date of mailing of the international search report 13/05/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Behm, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/054718

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/133492 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAKIUCHI KAZUMI [JP];) 25 November 2010 (2010-11-25) table 1 -----	1-10
Y	KUTSUZAWA R: "Rubber composition used for pneumatic tire, contains diene rubber, sulfur, hexamethylene-1,6-bis(thiosulfuric acid) sodium dehydrate and cobalt acetylacetonato (III) as cobalt metal element, in specified range", WPI / THOMSON,, vol. 2009, no. 30, 23 April 2009 (2009-04-23), XP002731873, the whole document -& JP 2009 084410 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 23 April 2009 (2009-04-23) abstract -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/054718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0109955	A2	30-05-1984	AU 565303 B2 10-09-1987
			AU 2040983 A 03-05-1984
			BR 8305812 A 29-05-1984
			CA 1246306 A1 13-12-1988
			CS 238650 B2 16-12-1985
			DD 210235 A5 06-06-1984
			DE 3375401 D1 25-02-1988
			EP 0109955 A2 30-05-1984
			ES 8600344 A1 01-01-1986
			IE 54615 B1 06-12-1989
			JP H052697 B2 13-01-1993
			JP S5991140 A 25-05-1984
			SU 1398777 A3 23-05-1988
			US 4532080 A 30-07-1985
			US 4704334 A 03-11-1987
			ZA 8307797 A 27-06-1984
EP 0933392	A1	04-08-1999	BR 9900107 A 11-04-2000
			CA 2258458 A1 30-07-1999
			DE 69915526 D1 22-04-2004
			DE 69915526 T2 03-02-2005
			EP 0933392 A1 04-08-1999
			US 5900448 A 04-05-1999
WO 9634043	A1	31-10-1996	AT 202376 T 15-07-2001
			AU 5483396 A 18-11-1996
			CA 2223571 A1 31-10-1996
			CZ 9703534 A3 18-03-1998
			DE 69613468 D1 26-07-2001
			DE 69613468 T2 22-11-2001
			EP 0822958 A1 11-02-1998
			HU 9802826 A2 29-03-1999
			SK 151897 A3 06-05-1998
			US 6207764 B1 27-03-2001
			WO 9634043 A1 31-10-1996
WO 2010133492	A1	25-11-2010	CN 102428131 A 25-04-2012
			EA 201171423 A1 30-05-2012
			EP 2432826 A1 28-03-2012
			FR 2945814 A1 26-11-2010
			JP 5647674 B2 07-01-2015
			JP 2012527504 A 08-11-2012
			KR 20120014906 A 20-02-2012
			US 2012157585 A1 21-06-2012
			WO 2010133492 A1 25-11-2010
JP 2009084410	A	23-04-2009	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/054718

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K5/41 C08K3/22 C08L21/00 C08L7/00 C08K5/00 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
Y	EP 0 109 955 A2 (MONSANTO EUROPE SA [BE]) 30 mai 1984 (1984-05-30) page 21 page 23 pages 35,36 revendication 26 -----	1-13
Y	EP 0 933 392 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 4 août 1999 (1999-08-04) alinéas [0031], [0035], [0049], [0055] tableaux 1-4 revendications 1,9,10 -----	1-13
A	WO 96/34043 A1 (MONSANTO CO [US]) 31 octobre 1996 (1996-10-31) exemples 4,5; tableau I exemple 22; tableau IV ----- -/-	1-13
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 avril 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/05/2015
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 Behm, Sonja

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2010/133492 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAKIUCHI KAZUMI [JP];) 25 novembre 2010 (2010-11-25) tableau 1 -----	1-10
Y	KUTSUZAWA R: "Rubber composition used for pneumatic tire, contains diene rubber, sulfur, hexamethylene-1,6-bis(thiosulfuric acid) sodium dehydrate and cobalt acetylacetonato (III) as cobalt metal element, in specified range", WPI / THOMSON,, vol. 2009, no. 30, 23 avril 2009 (2009-04-23), XP002731873, le document en entier -& JP 2009 084410 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 23 avril 2009 (2009-04-23) abrégé -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/054718

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0109955	A2	30-05-1984	AU 565303 B2	10-09-1987
			AU 2040983 A	03-05-1984
			BR 8305812 A	29-05-1984
			CA 1246306 A1	13-12-1988
			CS 238650 B2	16-12-1985
			DD 210235 A5	06-06-1984
			DE 3375401 D1	25-02-1988
			EP 0109955 A2	30-05-1984
			ES 8600344 A1	01-01-1986
			IE 54615 B1	06-12-1989
			JP H052697 B2	13-01-1993
			JP S5991140 A	25-05-1984
			SU 1398777 A3	23-05-1988
			US 4532080 A	30-07-1985
			US 4704334 A	03-11-1987
			ZA 8307797 A	27-06-1984
EP 0933392	A1	04-08-1999	BR 9900107 A	11-04-2000
			CA 2258458 A1	30-07-1999
			DE 69915526 D1	22-04-2004
			DE 69915526 T2	03-02-2005
			EP 0933392 A1	04-08-1999
			US 5900448 A	04-05-1999
WO 9634043	A1	31-10-1996	AT 202376 T	15-07-2001
			AU 5483396 A	18-11-1996
			CA 2223571 A1	31-10-1996
			CZ 9703534 A3	18-03-1998
			DE 69613468 D1	26-07-2001
			DE 69613468 T2	22-11-2001
			EP 0822958 A1	11-02-1998
			HU 9802826 A2	29-03-1999
			SK 151897 A3	06-05-1998
			US 6207764 B1	27-03-2001
			WO 9634043 A1	31-10-1996
WO 2010133492	A1	25-11-2010	CN 102428131 A	25-04-2012
			EA 201171423 A1	30-05-2012
			EP 2432826 A1	28-03-2012
			FR 2945814 A1	26-11-2010
			JP 5647674 B2	07-01-2015
			JP 2012527504 A	08-11-2012
			KR 20120014906 A	20-02-2012
			US 2012157585 A1	21-06-2012
			WO 2010133492 A1	25-11-2010
JP 2009084410	A	23-04-2009	AUCUN	