

(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
21 décembre 2017 (21.12.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/216484 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) **C08K 3/38** (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051538

(22) Date de dépôt international :
14 juin 2017 (14.06.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1655559 15 juin 2016 (15.06.2016) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 12, Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : **SALIT, Anne-Frédérique** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **LIBERT, Romain** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **COHEN, Sylvia** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-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, 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))

(54) Title: REINFORCED RUBBER COMPOSITION FOR TIRES

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC RENFORCEE POUR PNEUMATIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a rubber composition that is based on at least one diene rubber, a reinforcing filler and a vulcanizing system, characterized in that the composition comprises, as a reinforcing filler, hexagonal boron nitride having a specific surface area BET of at least 10m²/g at a ratio of 30 to 350 parts per hundred parts of rubber, at least one organosilicon linking agent for linking the hexagonal boron nitride to the diene rubber, said composition not containing any fatty acid or a fatty acid content that is strictly lower than 0.5 phr.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de vulcanisation, caractérisée en ce que la composition comprend à titre de charge renforçante du nitrure de bore hexagonal ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 10m²/g avec un taux allant de 30 à 350 parties pour cent parties d'élastomère, au moins un agent de couplage organosilicié capable de lier le nitrure de bore hexagonal à l'élastomère diénique, ladite composition étant dépourvue d'acide gras ou ayant un taux d'acide gras strictement inférieur à 0,5 pce.



WO 2017/216484 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC RENFORCEE POUR PNEUMATIQUE

[001] La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchoucs diéniques renforcées par une charge renforçante, notamment destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier aux bandes de roulement de ces pneumatiques.

[002] Pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge dans une bande de roulement de pneumatique et ainsi une haute résistance à l'usure, on sait qu'il convient d'une manière générale que cette charge soit présente dans la matrice élastomérique sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où cette charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

[003] Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation de leur résistance à l'usure. Ceci a été rendu possible notamment grâce à la découverte de compositions de caoutchouc renforcées de charges inorganiques spécifiques qualifiées de « renforçantes », notamment des silices dites « hautement dispersibles », capables de rivaliser du point de vue renforçant avec un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant. Toutefois, les charges renforçantes inorganiques de type silice sont connues pour avoir une moins bonne conductivité thermique que les noirs de carbone.

[004] Or, il est connu des manufacturiers de pneumatiques qu'améliorer la conductivité thermique des compositions ou des articles semi-finis, tels que par exemple une bande de roulement, des nappes formant la ceinture de renforcement ..., présentait beaucoup d'avantages notamment celui de mieux contrôler les échauffements locaux ou de mieux contrôler l'échauffement général du pneu. Ces échauffements peuvent conduire à des modifications des propriétés des compositions de caoutchouc et notamment à changer les propriétés mécaniques de ces compositions.

[005] L'amélioration de l'évacuation de la chaleur des compositions de caoutchouc présentant une faible hystérèse reste donc une préoccupation.

[006] Certaines solutions pour améliorer la conductivité thermique ont été proposées et consistent à faire appel à des charges renforçantes dont les propriétés de conductivité thermique sont reconnues telles que les noirs de carbone dérivés de l'acétylène. Ainsi, par exemple, la publication EP 1 767 570 propose différents coupages de noir de carbone utilisés classiquement dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques et de silice avec des noirs de carbone dérivés de l'acétylène dans des bandes de roulement associés à de fort taux de plastifiants (de l'ordre de 100 parties pour cent parties en poids d'élastomère, pce). Cependant l'utilisation de telle quantité de plastifiants risque d'entraîner une dégradation des propriétés mécaniques et hystérétiques des bandes de roulement ainsi obtenues.

[007] Une autre solution proposée par la publication US 2010/0000650, consiste à ajouter du nitrure de bore dans une composition de caoutchouc pour pneumatique à base de noir de carbone ou de silice afin d'améliorer sa conductivité thermique. Cependant, le taux utilisé de nitrure de bore est faible. En effet, l'homme du métier sait qu'un taux important de nitrure de bore risquerait d'entraîner une dégradation des propriétés mécaniques de la composition concernée, voire même une dégradation de la résistance à l'usure des compositions ainsi obtenues.

[008] Il existe donc toujours un intérêt à développer de nouvelles solutions pour améliorer la conductivité thermique de compositions de caoutchouc, notamment destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques.

[009] De manière surprenante, les Demanderesses ont trouvé lors de leurs recherches qu'en supprimant ou en limitant le taux d'acides gras à 0,5 pce (partie pour cent parties d'élastomère) dans des compositions comprenant du nitrure de bore hexagonal à titre de charge renforçante et un agent de couplage de cette charge, il est possible d'obtenir des compositions de caoutchouc ayant de bonnes propriétés mécaniques tout en maintenant par ailleurs de bonnes propriétés de conductivité thermique et en améliorant l'hystérèse.

[0010] Les acides gras, tel que l'acide stéarique, sont connus pour être des constituants essentiels des systèmes de vulcanisation au soufre utilisés pour vulcaniser les compositions de caoutchouc renforcées par une charge renforçante. Ils contribuent aussi à l'obtention de composition de caoutchouc ayant de bonnes propriétés mécaniques.

[0011] En effet, les systèmes de vulcanisation au soufre comprennent usuellement du soufre, de l'oxyde de zinc et de l'acide stéarique à un taux allant de 1 à 2 pce. L'oxyde de zinc, accélérateur primaire de vulcanisation, permet d'accélérer la réaction de vulcanisation, ce qui est intéressant sur le plan industriel. Du fait de sa faible propension

à se mélanger à la matrice élastomérique, on utilise l'oxyde de zinc avec un acide stéarique qui forme un sel avec l'oxyde de zinc.

5 [0012] En l'absence d'acide stéarique, il est connu que les propriétés mécaniques des compositions de caoutchouc sont plus faibles. On observe en particulier une baisse notable de la rigidité. Ceci rend plus difficile l'ajustement des propriétés mécaniques des compositions, notamment pour une utilisation en bande de roulement.

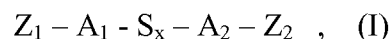
10 [0013] Or, de façon surprenante, les Demanderesses ont trouvé qu'en supprimant ou en limitant le taux d'acides gras à 0,5 pce dans des compositions comprenant du nitrure de bore hexagonal à titre de charge renforçante et un agent de couplage de cette charge, il est possible d'obtenir des compositions de caoutchouc ayant de bonnes propriétés mécaniques tout en maintenant par ailleurs de bonnes propriétés de conductivité thermique et en améliorant l'hystérèse.

15 [0014] En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de vulcanisation, caractérisée en ce que la composition comprend à titre de charge renforçante du nitrure de bore hexagonal ayant une surface spécifique BET
20 supérieure ou égale à 10 m²/g et à un taux allant de 30 à 350 parties pour cent parties d'élastomère (pce), au moins un agent de couplage organosilicié capable de lier le nitrure de bore hexagonal à l'élastomère diénique, ladite composition étant dépourvue d'acide gras ou ayant un taux d'acide gras strictement inférieur à 0,5 pce.

25 [0015] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dépourvue d'acide gras ou ayant un taux d'acide gras strictement inférieur à 0,3 pce.

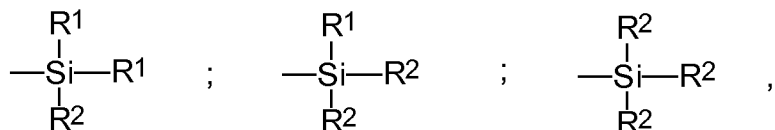
30 [0016] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'agent de couplage organosilicié est choisi parmi les silanes polysulfures, les silanes porteurs de groupements fonctionnels azodicarbone, les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol, les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol bloqué et les polyorganosiloxanes.

35 [0017] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'agent de couplage est un silane polysulfure de formule générale (I)



dans laquelle:

- x est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 ; de préférence x est un nombre entier ou fractionnaire allant de 2 à 8 ;
- les symboles A_1 , A_2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical hydrocarboné divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone;
- 5 - les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents, répondent chacun à l'une des trois formules ci-après:



10 dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , un cycloalkyle en C_5 - C_{18} ou un aryle en C_6 - C_{18} ,
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent, un hydroxyle, un groupe
- 15 alkoxy en C_1 - C_{18} ou un cycloalkoxy en C_5 - C_{18} .

[0018] Préférentiellement, lorsque l'invention n'est pas dépourvue d'acides gras, l'acide gras est un acide carboxylique comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes, plus préférentiellement l'acide gras est l'acide stéarique.

20

[0019] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle le système de vulcanisation comprend un oxyde de zinc à un taux allant de 0,5 à 10 pce

25

[0020] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'élastomère diénique est un élastomère essentiellement insaturé.

[0021] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus, dans laquelle l'élastomère diénique est un élastomère ayant un taux molaire de monomères diènes conjugués supérieur à 15 % .

30

[0022] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

35

[0023] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux de nitrure de bore hexagonal va de 60 à 250 pce.

5 [0024] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le nitrure de bore hexagonal est la charge renforçante majoritaire de la composition.

10 [0025] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le nitrure de bore hexagonal est la seule charge renforçante de la composition.

15 [0026] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le nitrure de bore hexagonal est utilisé en coupage avec une autre charge renforçante, cette autre charge renforçante étant présente dans la composition avec un taux inférieur à 30 pce.

20 [0027] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le taux d'agent de couplage représente de 0,1 à 7% massique par rapport à la quantité de nitrure de bore hexagonal, de préférence de 0,2 à 5% massique.

25 [0028] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus comprenant en outre un système plastifiant, de préférence avec un taux de système plastifiant allant de 5 à 150 pce, de préférence allant de 10 à 130 pce, plus préférentiellement de 20 à 100 pce.

[0029] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le système plastifiant comprend majoritairement une résine plastifiante ayant une température de transition vitreuse Tg supérieure ou égale 20°C.

30 [0030] L'invention a également pour objet un article semi-fini comprenant au moins une composition telle que définie ci-dessus. Préférentiellement, l'article semi-fini peut être une bande de roulement.

35 [0031] L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant au moins une composition telle que définie ci-dessus ou comprenant au moins un article semi-fini tel que défini ci-dessus.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

- 40 • Surface spécifique BET

[0032] La surface spécifique (« aire massique ») BET des particules de nitrure de bore hexagonal et des particules de silice est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : [0.05 à 0.17].

[0033] La norme utilisée pour mesurer la surface spécifique BET de la silice est transposée telle qu'elle pour mesurer la surface spécifique BET du nitrure de bore hexagonal.

Diffusivité thermique

[0034] L'expérience de diffusimétrie thermique consiste à mesurer la diffusivité thermique d'un échantillon du matériau. La diffusivité correspond à la vitesse surfacique de pénétration et d'atténuation d'une onde thermique dans un milieu. La diffusivité thermique et la conductivité thermique sont synonymes.

20

$D = \lambda / (\rho \cdot C)$ (en m^2/s) où

λ est la conductivité thermique du matériau en $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$;

ρ est la masse volumique du matériau en $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$;

C est la capacité thermique massique du matériau en $[\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$;

25

[0035] La mesure est effectuée sur un instrument NETZSCH LFA447 commercialisé par la société NETZSCH. Le principe de la mesure repose sur un échantillon de caoutchouc qui est soumis à un flash d'une lampe au Xénon ; le flash étant pré-réglé par le constructeur. Un condensateur permet l'envoi à la lampe d'une tension comprise entre 190V et 304V. La lampe au Xénon émet ainsi un flash qui provoque une élévation de température au niveau de l'échantillon. Un capteur infrarouge détecte l'élévation de température et délivre une tension. Cette tension peut être amplifiée si son amplitude n'est pas suffisante. Le thermogramme de sortie permet la détermination de la diffusivité à partir du logiciel d'analyse. Le logiciel se base sur le modèle de Cape-Lehman en considérant l'intégration totale de l'énergie émise.

35

Préparation des échantillons :

Découpe des échantillons :

[0036] A partir de plaques de mélanges cuites d'environ 2 mm d'épaisseur, on découpe à l'emporte-pièce un disque de 12 mm de diamètre.

40

Homogénéisation des échantillons :

[0037] Une fois les échantillons découpés, on applique 3 couches de vernis graphite afin d'obtenir des surfaces de mesures homogènes et conductrices.

5

[0038] L'application de vernis graphite se fait au moyen d'un spray rapide à une trentaine de centimètres de l'échantillon.

Epaisseur des échantillons :

10 [0039] La mesure de l'épaisseur de l'échantillon est vérifiée. Elle est réalisée à l'aide d'un micromètre Mitutoyo, précis à un micron près.

Essais de traction

15 [0040] Ces essais de traction permettent de déterminer les modules d'élasticité et les propriétés à la rupture et sont basées sur la norme française NF T 46-002 de septembre 1988.

20 [0041] Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première elongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première elongation à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à, 100% et 300% d'allongement notés respectivement MSA100 et MSA300. Le rapport MSA300/MSA100
25 est un paramètre indicateur pour évaluer un renforcement d'une composition de caoutchouc.

Température de transition vitreuse T_g

30 [0042] La température de transition vitreuse T_g est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), selon la norme ASTM D3418 (1999).

Propriétés dynamiques

35 [0043] La propriété dynamique $\tan(\delta)_{\text{max}}$ est mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme
40 ASTM D1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de

0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1 % (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte ($\tan \delta$). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan \delta$ observée ($\tan(\delta)_{\max}$).

- 5 [0044] On enregistre également la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné lors d'un balayage en température, soumis à une sollicitation sinusoïdale à contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz, à une température de 60°C et on mesure le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) à 60°C.

10

II. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- 15 [0045] L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de vulcanisation, caractérisée en ce que la composition comprend à titre de charge renforçante du nitrure de bore hexagonal ayant une surface spécifique BET supérieure ou égale à 10m²/g et à un taux allant de 30 à 350 parties pour cent parties d'élastomère, au moins un agent de couplage organosilicié capable de lier le nitrure de bore hexagonal à l'élastomère diénique, ladite composition étant dépourvue d'acide gras ou ayant un taux d'acide gras strictement
20 inférieur à 0,5 pce.

- [0046] Par expression « composition à base de », on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux,
25 aux moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi, les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

- 30 [0047] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse.

- [0048] Par ailleurs, 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
35 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).

[0049] L'abréviation « pce » (pce : partie pour cent élastomère ; usuellement « phr » en anglais pour « per hundred part of rubber ») signifie parties en poids d'un constituant pour cent parties en poids d'élastomère(s) présent(s) dans la composition de caoutchouc.

5 [0050] Par « majoritairement », « à titre majoritaire » ou « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, un composé qui représente la plus grande quantité en masse ou en poids parmi les composés du même type. En d'autres termes, la masse de ce composé représente plus de 50 % de la masse totale des composés du même type dans la composition. A titre d'exemple, une charge renforçante dite majoritaire est la charge
10 renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes de la composition. En d'autres termes, la masse de cette charge renforçante représente plus de 50 % de la masse totale des charges renforçantes dans la composition.

[0051] Par « acide gras », on entend au sens de la présente invention un acide
15 carboxylique dont la chaîne hydrocarbonée comprend de 14 à 28 atomes de carbone, ladite chaîne étant saturée ou insaturée.

[0052] Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcée. Dans ce dernier cas, ils peuvent être,
20 partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Elastomère diénique

25

[0053] Les compositions selon l'invention comprennent au moins un élastomère diénique.

[0054] Par élastomère ou caoutchouc « diénique », doit être compris de manière connue
30 un (on entend un ou plusieurs) 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).

[0055] Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories :
35 « essentiellement insaturés » ou « essentiellement saturés ». On entend en général par « essentiellement insaturé », un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères

diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d' α -oléfin type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des

5 élastomères diéniques « essentiellement insaturés », on entend en particulier par élastomère diénique « fortement insaturé » un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0056] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

10

- (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de
- 15 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 propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment
- 20 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.

[0057] Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du

25 pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

[0058] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

30

[0059] A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial « vinyle-toluène », le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

35

[0060] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique.

5 [0061] Les élastomères précités peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés
10 et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn (carbone-étain) ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple. Pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que la silice, on peut citer par exemple des groupes
15 fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718, et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes
20 polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752).

[0062] On peut aussi citer comme élastomères fonctionnels ceux préparés par l'utilisation d'un amorceur fonctionnel, notamment ceux portant une fonction amine ou
25 étain (voir par exemple WO 2010072761).

[0063] Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

30 [0064] L'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé BR), les polyisoprènes de synthèse (en abrégé IR), le caoutchouc naturel (en abrégé NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus
35 préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (en abrégé SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (en abrégé BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (en abrégé SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (en abrégé SBIR).

[0065] Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion (en abrégé ESBR) ou d'un SBR préparé en solution (en abrégé SSBR), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 10% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 55%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une température de transition vitreuse Tg comprise entre - 10°C et - 65°C, de préférence supérieure ou égale à -50°C.

[0066] Préférentiellement, l'élastomère diénique de la composition représente au moins 50% en masse de l'ensemble des élastomères présent dans la composition ; il peut être notamment un copolymère de styrène et de butadiène.

[0067] La matrice élastomérique de la composition conforme à l'invention comprend plus préférentiellement au moins un SBR avec un taux allant de 60 à 100 pce, plus préférentiellement de 80 à 100 pce.

[0068] En particulier, la composition peut comprendre au moins un SBR utilisé en coupage avec du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse qui présent avec un taux allant de 1 à 40 pce, et préférentiellement allant de 5 à 25 pce.

[0069] La composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs élastomères synthétiques autres que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

Charge renforçante

[0070] La composition conforme à l'invention comporte au moins à titre de charge renforçante, notamment majoritaire, du nitrure de bore hexagonal.

[0071] Le nitrure de bore est un composé chimique comprenant du bore et de l'azote de formule chimique brute BN. Le nitrure de bore existe sous plusieurs structures cristallines, dont la structure hexagonale (h-BN).

[0072] Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) utilisé à titre de charge dans les compositions conforme à l'invention se présente sous forme de particules. Seront considérées comme équivalentes dans la description suivante les expressions

« particule(s) de nitrure de bore hexagonal », « nitrure(s) de bore hexagonal », « h-BN » et « hBN ».

5 [0073] De manière préférée, le h-BN se présente sous la forme de particules, notamment de taille moyenne nanométrique, c'est-à-dire une taille moyenne strictement inférieure à 1 micromètre. Plus particulièrement, le h-BN est choisi avec une taille moyenne inférieure ou égale à 500 nanomètre. De préférence, la taille moyenne des particules de h-BN va de 1 à 500 nm, de préférence de 5 à 350 nm et encore plus préférentiellement de 10 à 250 nm.

10

[0074] Convienient pour l'invention des nitrures de bore hexagonal dont la surface spécifique BET est supérieure ou égale à 10 m²/g, de préférence supérieure ou égale à 15 m²/g et encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 20 m²/g.

15

[0075] On peut citer comme nitrure de bore h-BN convenant à l'invention, les nitrures de bore hexagonal commercialisés par la société MK Impex Corp. sous le nom commercial « MK-hBN-N70 » présentant une surface spécifique BET de 25 m²/g et une taille moyenne de particules égale à 70 nm et « MK-hBN-050 » présentant une surface spécifique BET de 20 m²/g et une taille moyenne de particules égale à 500 nm. On peut également citer les nitrures de bore hexagonal commercialisés, par la société ESK Ceramics GmbH&Co sous le nom commercial « Boronid SCPI ».

20

[0076] Préférentiellement, le taux de nitrure de bore hexagonal dans la composition peut aller de 60 à 250 pce.

25

[0077] Selon un mode de réalisation, le nitrure de bore hexagonal peut être utilisé en coupage avec d'autres charges, notamment avec une charge organique et/ou une charge inorganique renforçante.

30

[0078] A titre de charge organique, convienient particulièrement les noirs de carbone, notamment les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N400, N660, N683, N772).

35

[0079] Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici, de manière connue, toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » ou encore charge « non-noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de

40

couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique pour bande de roulement. Une telle charge se caractérise généralement par la présence de
5 groupes fonctionnels, notamment hydroxyle ($-OH$), à sa surface, nécessitant en cela l'emploi d'un agent ou système de couplage destiné à assurer une liaison chimique stable entre l'élastomère isoprénique et ladite charge.

[0080] Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type silice
10 ou alumine, silice-alumine, oxyde de titane ou un mélange de ces types de charges.

[0081] La silice (SiO_2) utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée, présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de
15 préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$.

[0082] Préférentiellement, lorsque le nitrure de bore hexagonal est utilisé en coupage avec une autre charge renforçante, cette autre charge renforçante est présente dans la composition avec un taux inférieur ou égal à 30 pce.
20

[0083] De préférence, le taux de charge renforçante total va de 30 à 350 pce, de préférence de 50 à 300 pce, plus préférentiellement encore de 60 à 250 pce.

[0084] Préférentiellement, le nitrure de bore hexagonal est la charge renforçante
25 majoritaire de la composition.

[0085] Préférentiellement, le nitrure de bore hexagonal est la seule charge renforçante dans la composition de l'invention.

[0086] A la charge renforçante précédemment décrite, peuvent être également ajoutés, en fonction de l'application visée, des charges inertes (i.e. non renforçantes) telles que particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin avec un taux inférieur ou égal à 10 pce et
30 préférentiellement inférieur ou égal à 5 pce.

35 Agent de couplage

[0087] La composition conforme à l'invention comprend au moins un agent de couplage organosilicié capable de lier le nitrure de bore hexagonal à l'élastomère diénique.

[0088] Par « agent de couplage », encore appelé agent de liaison, on entend un composé
40 chimique qui a pour fonction d'assurer la liaison entre la surface des particules de

charges inorganiques, notamment les particules de nitrure du bore hexagonal, et l'élastomère diénique, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.

5 [0089] On rappelle ici que par « agent de couplage », on doit entendre de manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre le nitrure de bore hexagonal utilisé comme charge inorganique, et l'élastomère diénique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y –W –T » dans laquelle :

- 10 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement au nitrure de bore hexagonal utilisé à titre de charge renforçante;
- T représente un groupe fonctionnel (fonction « T ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par
- 15 l'intermédiaire d'un atome de soufre.
- W représente un groupe divalent permettant de relier Y et T.

[0090] Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charges inorganiques qui, de manière connue,

20 peuvent comporter la fonction Y réactive vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction T active vis-à-vis de l'élastomère diénique.

[0091] Par composé « organosilicié » (« organosilicon compound » en anglais), on entend un composé organique renfermant au moins une liaison carbone-silicium.

25 [0092] L'agent de couplage utilisé dans les compositions de la présente invention est donc un composé organosilicié assurant une liaison entre l'élastomère diénique et le nitrure de bore hexagonal. La fonction qui est destinée à assurer la liaison avec le nitrure de bore hexagonal est assurée par un groupe silylé, c'est-à-dire par le groupe porteur de

30 l'atome de silicium. Le groupe silylé comprend au moins un groupe hydrolysable tel qu'un hydroxyl, un alkoxy.

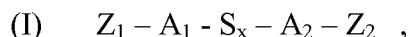
[0093] A titre de composés organosiliciés utilisés comme agents de couplage conviennent notamment, les silanes polysulfures, les silanes porteurs de groupements

35 fonctionnels azodicarbonyle, les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol, les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol bloqué et les polyorganosiloxanes.

[0094] Parmi les silanes polysulfures, conviennent notamment, les alkoxyxilanes polysulfurés et les polysulfures d'hydroxysilane, symétriques ou asymétriques.

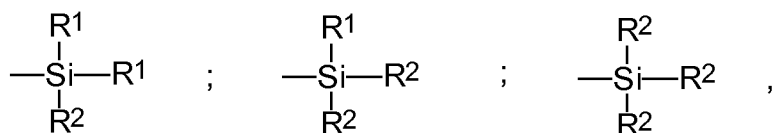
[0095] On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

- 5 [0096] Conviennt en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:



dans laquelle:

- x est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 ; de préférence de x
- 10 est un nombre entier ou fractionnaire supérieur allant de 2 à 8 ;
- les symboles A_1 , A_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1 - C_{18} ou un groupement arylène en C_6 - C_{12} , plus particulièrement un alkylène en C_1 - C_{10} , notamment en un alkylène C_1 - C_4 , en particulier le propylène) ;
- 15 - les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- 20 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1 - C_{18} , un cycloalkyle en C_5 - C_{18} ou un aryle en C_6 - C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1 - C_6 , un cyclohexyle ou un phényle, notamment des groupes alkyle en C_1 - C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- 25 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un hydroxyle, un groupe alkoxy en C_1 - C_{18} ou un cycloalkoxy en C_5 - C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi des alcoxy en C_1 - C_8 et des cycloalkoxy en C_5 - C_8 , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi des alcoxy en C_1 - C_4 , en particulier le méthoxy et l'éthoxy).

30

- [0097] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en
- 35 œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

[0098] 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
5 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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure
10 de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

[0099] A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des
15 polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule (I) ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

20 [00100] A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080,
25 WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

[00101] Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

30 [00102] Le taux d'agent de couplage utilisé dans la composition conforme à l'invention est avantageusement inférieur à 20 pce. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,05% à 10% massique par rapport à la masse de nitrure de bore hexagonal, de préférence de 0,1 à 7% massique et encore plus préférentiellement de 0,2 à
35 5% massique.

Système plastifiant

[00103] Les compositions de caoutchouc de l'invention peuvent comprendre en outre au moins un système plastifiant. Le système plastifiant peut être constitué notamment d'une huile plastifiante et/ ou d'une résine plastifiante et de leurs mélanges.

5 **[00104]** Ainsi, les compositions de l'invention peuvent comprendre par exemple une huile d'extension (ou huile plastifiante) et ou une résine plastifiantes ou leurs mélange dont la fonction habituelle est de faciliter la mise en œuvre, par un abaissement de la plasticité Mooney.

10 **[00105]** A température ambiante (23°C), ces huiles plastifiantes, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides.

15 **[00106]** De préférence, l'huile d'extension est choisie dans le groupe constitué par les huiles polyoléfiniques (c'est-à-dire issues de la polymérisation d'oléfines, monooléfiniques ou dioléfiniques), les huiles paraffiniques, les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité), les huiles aromatiques, les huiles minérales, et les mélanges de ces huiles.

20

[00107] Par ailleurs, de manière connue de l'homme du métier, la dénomination « résine plastifiante » est réservée dans la présente demande, par définition, à un composé qui est d'une part solide à température ambiante (23°C) (par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile), d'autre part compatible (c'est-à-dire
25 miscible au taux utilisé, typiquement supérieur à 5 pce) avec la composition de caoutchouc à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

[00108] Elles ont été largement décrites dans les brevets ou demandes de brevet cités en introduction du présent mémoire, ainsi que par exemple dans l'ouvrage intitulé
30 « Hydrocarbon Resins » de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. « Rubber Tires and Mechanical Goods »).

35 **[00109]** Elles peuvent être aliphatiques, naphthéniques, aromatiques ou encore du type aliphatique/ naphthénique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou naphthéniques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne
40 comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

[00110] Préférentiellement, le taux de système plastifiant va de 5 à 150 pce, de préférence de 10 à 130 pce et encore plus préférentiellement compris entre 20 à 100 pce.

- 5 [00111] Préférentiellement, l'invention concerne une composition telle que définie ci-dessus dans laquelle le système plastifiant comprend majoritairement une résine plastifiante ayant une température de transition vitreuse Tg supérieure ou égale 20°C.

Système de vulcanisation

10

- [00112] Le système de vulcanisation est 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 décrites ultérieurement, divers
15 accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

- [00113] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères
20 diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé « MBTS »), disulfure de tetrabenzylthiurame (« TBZTD »), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS »), N,N-dicyclohexyl-
25 2-benzothiazyle sulfénamide (« DCBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« TBBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (« TBSI »), dibenzylldithiocarbamate de zinc (« ZBEC ») et les mélanges de ces composés.

- [00114] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en
30 particulier entre 1 et 10 pce.

- [00115] L'accélérateur primaire de vulcanisation, tel que par exemple l'oxyde de zinc, est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

35

- [00116] Selon une variante de réalisation de l'invention, la composition de l'invention est dépourvue d'acide gras.

[00117] Par « acide gras », on entend au sens de la présente invention un acide carboxylique dont la chaîne hydrocarbonée comprend de 14 à 28 atomes de carbone, ladite chaîne étant saturée ou insaturée.

5 [00118] Selon une variante de réalisation de l'invention, le taux d'acides gras dans la composition est strictement inférieur à 0,5 pce. Plus préférentiellement, le taux d'acide gras est strictement ou égal à 0,3 pce, encore plus préférentiellement, le taux d'acide gras va de 0 à 0,3 pce.

10 [00119] Préférentiellement, lorsque la composition de l'invention n'est pas dépourvue d'acide gras, l'acide gras est un acide carboxylique dont la chaîne carbonée comprenant 16 à 20 atomes de carbone ; plus préférentiellement encore, l'acide gras est l'acide stéarique.

15 Additifs divers

[00120] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de
20 bandes de roulement, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines tackifiantes, des agents de mise en œuvre tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269.

25 Fabrication des compositions de caoutchouc

[00121] Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou
30 malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase « productive ») à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 23°C et 100°C, phase de finition au cours de
35 laquelle est incorporé le système de vulcanisation.

[00122] Bien entendu, les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e. mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de produits semi-finis et de pneumatiques.

[00123] Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état « cru » ou non réticulée (i.e. avant cuisson) qu'à l'état dit « cuit » ou réticulé, ou encore vulcanisé (i.e. après vulcanisation).

5 [00124] Les compositions de l'invention sont bien adaptées pour la fabrication de produits semi-finis et finis pour des pneumatiques, notamment pour des pneumatiques destinés à équiper les véhicules sans moteur tels que les bicyclettes, les véhicules à moteur de type tourisme, les SUV (Sport Utility Vehicles), les deux roues (notamment les motos), les avions, les véhicules industriels choisis parmi les camionnettes, les poids-
10 lourds (c'est-à-dire le métro, les bus, les engins routiers (camions et remorques)), les véhicules hors la route, tels que les engins agricoles ou de génie civil, les autres véhicules de transports ou de manutention.

Article semi-fini et pneumatique

15

[00125] Un autre objet de la présente invention concerne un article semi-fini comprenant au moins une composition de caoutchouc réticulable ou réticulé telle que définie ci-dessus ou susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

20 [00126] Un produit semi-fini est un produit en caoutchouc destiné à la fabrication de pneumatique. Ce peut être tout type bande de gommages, telle que notamment des bandes de roulement, des nappes d'armature de sommet (par exemple des nappes de travail, des nappes de protection ou des nappes de fretage), de nappes d'armature de carcasse, des nappes de flancs, des nappes de bourrelets, des nappes de protecteurs, des
25 nappes de sous-couches, des nappes de blocs de caoutchouc et autres nappes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques. De préférence, l'article semi-fini est une bande de roulement.

[00127] L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant au moins
30 un article semi-fini tel que mentionné ci-dessus ou comprenant au moins une composition telle que définie ci-dessus.

[00128] Le pneumatique selon l'invention peut être destiné à équiper notamment les véhicules sans moteur tels que les bicyclettes, les véhicules à moteur de type
35 tourisme, les SUV (Sport Utility Vehicles), les deux roues (notamment les motos), les avions, les véhicules industriels choisis parmi les camionnettes, les poids-lourds (c'est-à-dire le métro, les bus, les engins routiers (camions et remorques)), les véhicules hors la route, tels que les engins agricoles ou de génie civil, les autres véhicules de transports ou de manutention.

III- EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

5 [00129] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention, cette dernière ne saurait cependant être limitée à ces seuls exemples.

Préparation des compositions de caoutchouc

10 [00130] On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, l'élastomère diénique puis la charge (silice ou nitrure de bore hexagonal), la charge en fonction de l'importance du volume qu'elle représente peut être introduite en plusieurs fois. Après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à 15 environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » d'environ 150°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finisher) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

20 [00131] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques. La vulcanisation (ou cuisson) est réalisée à 150 °C pendant 70 minutes.

25 *Essai I*

[00132] Cet essai a pour objet de montrer l'amélioration des propriétés de conductivité thermique, des propriétés mécaniques et hystérétiques d'une composition selon l'invention par rapport à des compositions témoins.

30 [00133] Cinq compositions ont été préparées conformément au procédé détaillé dans le paragraphe précédent, elles ont la même formulation de base. Elles se différencient par la nature de la charge renforçante, la présence ou non d'un agent de couplage et par la présence ou non d'acide stéarique.

35 [00134] Plus précisément, les compositions C0, C1, C2, C3 et C4 sont définies comme suit :

- la composition non-conforme C0 est une composition de caoutchouc comprenant de la silice à titre de charge renforçante et un agent de couplage alcoxyasilane tétrasulfure et de l'acide stéarique; cette composition C0 est classiquement 40 utilisée pour la fabrication de bande de roulement de pneumatique ;

- la composition non-conforme C1 est une composition de caoutchouc comprenant du nitrure de bore hexagonal (hBN) à titre de charge renforçante et de l'acide stéarique, elle ne comprend pas d'agent de couplage.
- la composition non-conforme C2 est une composition de caoutchouc comprenant du nitrure de bore hexagonal (hBN) à titre de charge renforçante, de l'acide stéarique et un agent de couplage alcoxysilane tétrasulfure .
- la composition selon l'invention C3 est une composition de caoutchouc comprenant du nitrure de bore hexagonal (hBN) à titre de charge renforçante et un agent de couplage alcoxysilane tétrasulfure ; elle ne comprend pas d'acide stéarique
- la composition non-conforme C4 est une composition de caoutchouc comprenant de la silice à titre de charge renforçante et un agent de couplage alcoxysilane tétrasulfure ; elle ne comprend pas d'acide stéarique.

15 **[00135]** Les formulations de ces cinq compositions sont présentées dans le tableau 1 qui suit dans lequel les quantités sont exprimées en pce:

[00136] Tableau 1

Composition N°	C0	C1	C2	C3	C4
Elastomère (1)	100	100	100	100	100
Silice (2)	85	(-)	(-)	(-)	85
Nitrure de bore hexagonal (3)	(-)	145	145	145	(-)
Agent de couplage (4)	7	(-)	3,3	3,3	7
DPG (5)	1,5	(-)	(-)	(-)	1,5
Antioxydant (6)	2	2	2	2	2
Résine (7)	35	35	35	35	35
Oxyde de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acide stéarique	2	2	2	(-)	(-)
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Accélérateur (8)	2	2	2	2	2

20

- (1) Copolymère SBR comprenant 27% de styrène et dans la partie polybutadiène 24% de motifs -1,2 (vinyle), 30% de motifs -1,4 cis et 46% de motifs -1,4 trans ; sa température de transition vitreuse Tg est égale à -52°C;
- (2) Silice dite hautement dispersible « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay ;

- (3) Nitrure de bore hBN « MK-hBN-N70 » de la société MK Impex Corp présentant une surface spécifique BET de 25m²/g et une taille moyenne de particules égale à 70 nm ;
- (4) Agent de couplage tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilpropyl) TESPT (« SI69 » de la société Evonik) ;
- (5) Diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
- (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Solutia) ;
- (7) Résine ayant une température de transition vitreuse Tg égale à 60°C « Escorez 2173 » de la société Exxon ;
- (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Solutia).

[00137] Les propriétés obtenues après cuisson (environ 70 min à 150°C) à partir de ces compositions sont présentées dans le tableau 2 qui suit:

[00138] Tableau 2

Composition N°	C0	C1	C2	C3	C4
MSA100 (MPa)	1,61	1,06	2,24	2,60	2,30
MSA300/MSA100	1,05	0,84	0,98	1,02	1,10
Diffusivité thermique (m ² /s)	0,14	0,42	0,39	0,39	0,14
Tan (δ) max	0,33	0,25	0,19	0,16	0,33
Module G* à 60°C (MPa)	1,3	1,2	1,1	1,1	1,4

- [00139] Lorsqu'on supprime l'acide stéarique dans la composition C0, on obtient une composition non conforme C4. Par rapport à la composition C0, seul le module MSA100 est augmenté, les autres propriétés (hystérèse, renforcement et diffusivité) n'ont pas été modifiées.
- [00140] Par comparaison à la composition C0, on constate que la composition C1 a, à la fois, un module MSA 100 significativement inférieur et un renforcement également inférieur (MSA300/MSA100). En revanche, sa conductivité thermique est améliorée par rapport à celle de la composition C0.
- [00141] L'ajout d'un agent de couplage à la composition C1 permet d'obtenir une composition C2 ayant une conductivité équivalente à celle de C1, mais qui présente un meilleur renforcement (MSA300/MSA100 est augmenté significativement), une meilleure hystérèse (baisse significative de Tan (δ) max) et une meilleure rigidité (module MSA100 augmenté).

[00142] De façon surprenante, lorsqu'on supprime l'acide stéarique dans la composition C2, on obtient une composition selon l'invention C3 dont l'hystérèse et la rigidité sont encore améliorées par rapport à la composition C2, pour un renforcement
5 comparable.

[00143] La baisse de l'hystérèse et l'augmentation de la rigidité s'effectue pour un module de cisaillement identique (Module G^* à 60°C (MPa)) entre les compositions C2 et C3 ; indiquant à l'homme du métier que l'amélioration de ces propriétés est la seule
10 résultante de la suppression de l'acide stéarique. Ce résultat est surprenant car l'acide stéarique est connu pour être un élément contribuant à l'obtention des priorités de rigidité dans une composition de caoutchouc.

[00144] Enfin, fait surprenant pour l'homme du métier, la valeur de Tan (δ) max
15 atteint pour la composition C3 selon l'invention est très inférieure à celle obtenue pour la matrice de caoutchouc conventionnellement renforcée par une silice hautement dispersible (composition C0 non conforme à l'invention). La diminution de la valeur Tan (δ) max est un indicateur reconnu d'une réduction de la résistance au roulement des pneumatiques et donc la consommation d'énergie des véhicules. Par ailleurs, on constate
20 également de façon surprenante que la valeur de MSA100 de la composition C3 est améliorée par rapport à la valeur de MSA100 mesurée pour la composition C0 ; indiquant à l'homme du métier que la composition C3 présente une meilleur rigidité que la composition C0.

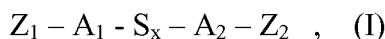
REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge
 5 renforçante et un système de vulcanisation, caractérisée en ce que la composition
 comprend à titre de charge renforçante du nitrure de bore hexagonal ayant une surface
 spécifique BET supérieure ou égale à $10\text{m}^2/\text{g}$ avec un taux allant de 30 à 350 parties
 pour cent parties d'élastomère (pce), au moins un agent de couplage organosilicié
 10 étant dépourvue d'acide gras ou ayant un taux d'acide gras strictement inférieur à 0,5
 pce.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est dépourvue
 15 d'acide gras ou qu'elle a un taux d'acide gras strictement inférieur à 0,3 pce.

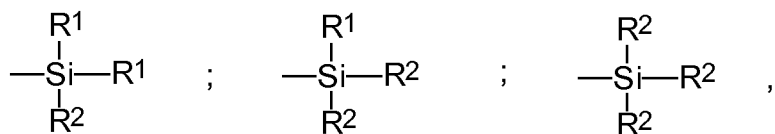
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'agent de couplage
 organosilicié est choisi parmi les silanes polysulfures, les silanes porteurs de
 groupements fonctionnels azodicarbonyl, les silanes porteurs d'au moins une fonction
 thiol, les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol bloqué et les
 20 polyorganosiloxanes.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent de couplage est un
 silane polysulfure de formule générale (I)



25 dans laquelle:

- x est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 ;
- les symboles A_1 , A_2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical
 hydrocarboné divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone;
- les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents, répondent chacun à l'une des trois
 30 formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou
 35 différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , un
 cycloalkyle en C_5-C_{18} ou un aryle en C_6-C_{18} ,

- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent, un hydroxyle, un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou un cycloalkoxy en C_5-C_{18} .

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le système de vulcanisation comprend un oxyde de zinc à un taux allant de 0,5 à 10 pce.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le taux de nitrure de bore hexagonal va de 60 à 250 pce.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le nitrure de bore hexagonal est la charge renforçante majoritaire.
9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle le nitrure de bore hexagonal est la seule charge renforçante de la composition.
10. Composition selon la revendication 8, dans laquelle lequel le nitrure de bore hexagonal est utilisé en coupage avec une autre charge renforçante, cette autre charge renforçante étant présente dans la composition avec un taux inférieur ou égal à 30 pce.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le taux d'agent de couplage représente de 0,1 à 7% massique par rapport à la quantité de nitrure de bore hexagonal, de préférence de 0,2 à 5% massique.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant en outre un système plastifiant, de préférence avec un taux de système plastifiant allant de 5 à 150 pce.
13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle lequel le système plastifiant comprend majoritairement une résine plastifiante de T_g supérieure ou égale 20°C.
14. Article semi-fini comprenant au moins une composition définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Article semi-fini selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est une bande de roulement.
16. Pneumatique comprenant au moins une composition définie à l'une quelconque
5 des revendications 1 à 13 ou comprenant au moins un article semi-fini défini aux revendications 14 ou 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B60C1/00 C08K5/548 C08K3/38 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104 893 307 A (UNIV SW SCI & TECH SWUST; GEN ENG RES INST CHINA ACADEMY ENGINEERING P) 9 September 2015 (2015-09-09)	1-14
A	claims 1-3,6-9; examples 2-5 -----	15,16
A	US 2010/000650 A1 (MATTHIESEN MARY M [US] ET AL) 7 January 2010 (2010-01-07) -----	1-16
A	JP 2014 214206 A (SUMITOMO RUBBER IND) 17 November 2014 (2014-11-17) -----	1-16
☐ 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 11 September 2017	Date of mailing of the international search report 21/09/2017	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lohner, Pierre	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051538

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 104893307	A	09-09-2015	NONE	
US 2010000650	A1	07-01-2010	NONE	
JP 2014214206	A	17-11-2014	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051538

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K5/548 C08K3/38 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 104 893 307 A (UNIV SW SCI & TECH SWUST; GEN ENG RES INST CHINA ACADEMY ENGINEERING P) 9 septembre 2015 (2015-09-09)	1-14
A	revendications 1-3,6-9; exemples 2-5 -----	15,16
A	US 2010/000650 A1 (MATTHIESEN MARY M [US] ET AL) 7 janvier 2010 (2010-01-07) -----	1-16
A	JP 2014 214206 A (SUMITOMO RUBBER IND) 17 novembre 2014 (2014-11-17) -----	1-16
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
11 septembre 2017	21/09/2017	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lohner, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051538

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 104893307	A	09-09-2015	AUCUN	
US 2010000650	A1	07-01-2010	AUCUN	
JP 2014214206	A	17-11-2014	AUCUN	