(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
25 juin 2020 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128255 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08L 17/00 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/053062

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2019 (13.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1873399 19 décembre 2018 (19.12.2018) FR
1900827 30 janvier 2019 (30.01.2019) FR

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

(72) Inventeurs : **COSTE, Nathalie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **DRONET, Séverin** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **LAFAQUIERE, Vincent** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **RANNOUX, Claire** ; Rue Antoine Carteret, 3, 1202 GENEVE (CH).

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

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

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

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

WO 2020/128255 A1

(54) **Title:** TYRE COMPRISING A CRUMB RUBBER

(54) **Titre :** PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC

(57) **Abstract:** The invention relates to a tyre comprising a rubber layer having 50% to 100% by weight of a crumb rubber having a ratio of the chloroformic extract to the acetone extract of less than 2; the chloroformic and acetone extracts being expressed as percentages by weight.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un pneumatique comprenant une couche de caoutchouc comprenant de 50% à 100% en masse d'une poudrette de caoutchouc présentant un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur à 2; les extraits chloroformique et acétonique étant exprimés en pourcentages massiques.

PNEUMATIQUE COMPRENANT UNE POUDRETTE DE CAOUTCHOUC

L'invention est relative aux pneumatiques comprenant au moins une couche de caoutchouc comprenant une poudrette de caoutchouc.

En effet, il est intéressant aujourd'hui pour les industriels du pneumatique de trouver des solutions pour baisser les coûts des compositions de caoutchouc sans pénaliser les performances des pneumatiques utilisant ces compositions.

Il est également d'intérêt pour les industriels de favoriser le recyclage des pneumatiques en fin de vie dans des pneumatiques neufs dans l'optique de diminuer l'impact environnemental de leur activité.

Le broyage ou la micronisation de compositions de caoutchouc vulcanisées produit des granulés ou particules qu'on appelle généralement poudrettes de caoutchouc (« rubber crumbs » en anglais).

Dans ce contexte, il est connu dans l'état de l'art que les poudrettes de caoutchouc peuvent être utilisées en pneumatique. Par exemple, le document WO2018/115715 propose d'utiliser en flanc de pneumatique des compositions qui peuvent comprendre 23 pce, ou 30 pce, ou jusqu'à 50 pce ou 54 pce de poudrettes diverses. Ces quantités correspondent à des pourcentages massiques inférieurs à 25% en masse dans les compositions. Egalement, le document WO2018/055537 décrit des solutions consistant à utiliser des poudrettes de pneumatique dans des compositions de pneumatique, dans des quantités variables allant de plus de 20% en masse, jusqu'à plus de 80% en masse. L'objectif dans ce document est de baisser le coût des compositions et de favoriser le recyclage.

A présent, la Demanderesse a trouvé un moyen d'améliorer la rigidité en limitant l'impact sur les propriétés rupture. En effet, la Demanderesse a montré que des couches de pneumatique comprenant plus de 50% en masse de poudrette de caoutchouc spécifique présentaient une rigidité augmentée avec une moindre pénalisation des propriétés rupture.

L'invention concerne donc un pneumatique comprenant une couche de caoutchouc comprenant de 50% à 100% en masse d'une poudrette de caoutchouc présentant un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur à 2 ; les extraits chloroformique et acétonique étant exprimés en pourcentages massiques.

Préférentiellement, le pneumatique selon l'invention sera choisi parmi les pneumatiques destinés à équiper un véhicule à deux roues, un véhicule de tourisme, ou encore un véhicule dit « poids lourd » (c'est-à-dire métro, bus, véhicules hors-la-route, engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques), ou encore des avions, des engins de génie civil, agraire, ou de manutention.

Constituants de la couche du pneumatique

Les couches du pneumatique selon l'invention sont à base de 50% à 100% en masse d'une poudrette de caoutchouc présentant un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur à 2 ; les extraits chloroformique et acétonique étant exprimés en pourcentages massiques.

Par l'expression « couche à base de » ou «composition à base de» il faut entendre une couche / composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, 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.

Par ailleurs, le terme « pce », bien connu de l'homme de l'art, signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomères, au sens de la préparation de la composition avant cuisson. C'est-à-dire, dans le cas de la présence d'une poudrette de caoutchouc dans une composition, que le terme « pce » signifie partie en poids pour cent parties d'élastomères « neufs », excluant donc de la base 100 les élastomères contenus dans la poudrette de caoutchouc. Bien sûr, la poudrette elle-même présente une composition de caoutchouc dont les ingrédients peuvent également être exprimés en pce, le terme pce désignant dans ce cas la quantité en parties en poids pour cent parties d'élastomères, au sens de la composition propre de la poudrette.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en masse, appelés indifféremment pourcentages massiques. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

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

Poudrette de caoutchouc

La composition de l'invention comporte également une poudrette de caoutchouc (en abrégé « poudrette » dans ce qui suit).

Les poudrettes se présentent sous la forme de granulés (ou granulats), éventuellement mis sous forme d'une plaque de caoutchouc. Le plus souvent les poudrettes de caoutchouc sont issues d'un broyage ou d'une micronisation de compositions de caoutchouc cuites déjà

utilisées pour une première application, par exemple en pneumatique, elles sont un produit de recyclage des matériaux. De préférence les poudrettes se présentent sous la forme de microparticules.

Par « microparticules » on entend des particules qui présentent une taille, à savoir leur diamètre dans le cas de particules sphériques ou leur plus grande dimension dans le cas de particules anisotropes, de quelques dizaines ou centaines de microns.

Les poudrettes sont usuellement constituées d'une composition à base d'un élastomère et d'une charge. Elles comprennent également usuellement tous les ingrédients utilisés dans les compositions de caoutchouc tels que les plastifiants, les antioxydants, les additifs de vulcanisations etc.

Les poudrettes peuvent être de simples broyats / micronisats de caoutchouc, sans autre traitement. Il est également connu que ces poudrettes peuvent subir un traitement afin de les modifier. Ce traitement peut consister à une modification chimique de fonctionnalisation ou de dévulcanisation. Il peut aussi s'agir d'un traitement thermomécanique, thermochimique, biologique…

En fonction des constituants des poudrettes et du traitement qu'elles peuvent avoir subi, elles présentent habituellement un extrait acétonique compris entre 3 et 30 % en masse, et un extrait chloroformique compris entre 5 et 85% en masse.

Dans certains documents, il a été décrit l'utilisation de poudrettes particulières, dites « régénérées » (« reclaimed rubber crumbs » en anglais), qui présentent une morphologie modifiée par traitement thermique et/ou mécanique, et/ou biologique et/ou chimique. Ces poudrettes régénérées présentent généralement un extrait acétonique compris entre 5 et 20 % en masse, et un extrait chloroformique compris entre 15 et 85% en masse, ce dernier présentant une masse moléculaire moyenne en masse (Mw) supérieure à 10000 g/mol. Dans les poudrettes régénérées, le ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique, exprimés en pourcentage en masse, est généralement supérieur ou égal à 2. Enfin, les poudrettes régénérées présentent une viscosité Mooney (exprimée de manière conventionnelle en unité Mooney, UM) généralement comprise entre 40 et 90. Ces poudrettes régénérées, si elles présentent certains avantages connus, résultent d'un traitement particulier qui entraine un surcoût du produit et des caractéristiques techniques entrainant d'autres propriétés que les poudrettes qui n'ont pas subi un tel traitement. Comme exemples de telles poudrettes régénérées, on peut citer les produits du commerce « Wuxi fine reclaim », qui présente un taux d'extrait acétonique de 9% et un taux d'extrait chloroformique de 37,2% ; ou « Nantong HT tire reclaim », qui présente un taux d'extrait acétonique de 12,7% et un taux d'extrait chloroformique de 28,3%.

Pour les besoins de l'invention, on choisira une poudrette spécifique, qui présente un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur à 2, et de préférence inférieur

ou égal à 1,5 ; les extraits chloroformique et acétonique étant exprimés en pourcentages massiques.

De préférence, la poudrette présente un extrait acétonique compris entre 3 et 15 % en masse, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 % en masse.

Egalement, on préfère que la poudrette présente un extrait chloroformique compris entre 3 et 20% en masse, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 15 % en masse.

Préférentiellement, l'extrait chloroformique de la poudrette de caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en masse (Mw) inférieure à 10000 g/mol, de préférence inférieure à 8000 g/mol.

De préférence également, la poudrette présente une taille moyenne de particules (D50) comprise entre 10 et 400 µm, préférentiellement entre 50 et 250 µm et plus préférentiellement entre 70 et 220 µm.

Préférentiellement pour l'invention, la poudrette qui n'a pas subi de modification par traitement thermique et/ou mécanique, et/ou biologique et/ou chimique.

De manière préférentielle, la poudrette utile à l'invention comprend un élastomère diénique. Cet élastomère représente préférentiellement au moins 30% en masse de la poudrette, pourcentage déterminé selon la norme ASTM E1131. Il est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes y compris le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène. Plus préférentiellement le taux molaire de motifs d'origine diénique (dienes conjugués) présent dans l'élastomère diénique est supérieur à 50%, de préférence entre 50% et 70%.

De préférence pour l'invention, la poudrette contient entre 5 et 70% en masse de charge, plus préférentiellement entre 10% et 60%, et très préférentiellement entre 15% et 50%.

Par charge, on entend ici tout type de charge, qu'elle soit renforçante (typiquement à particules nanométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids inférieure à 500 nm, notamment entre 20 et 200 nm) ou qu'elle soit non-renforçante ou inerte (typiquement à particules micrométriques, et préférentiellement de taille moyenne en poids supérieure à 1 µm, par exemple entre 2 et 200 µm). La taille moyenne en poids des particules nanométriques est mesurée de manière bien connue de l'homme du métier (à titre d'exemple, selon la demande WO2009/083160 paragraphe I.1). La taille moyenne en poids des particules micrométriques peut être déterminée par tamisage mécanique.

A titre d'exemples de charges connues comme renforçantes par l'homme du métier, on citera notamment du noir de carbone ou une charge inorganique renforçante telle que la silice ou l'alumine en présence d'un agent de couplage, ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la poudrette comprend à titre de charge une charge renforçante, notamment un noir de carbone ou un mélange de noirs de carbone.

Le noir de carbone ou le mélange de noirs de carbone représente préférentiellement plus de 50%, plus préférentiellement plus de 80%, encore plus préférentiellement plus de 90% en masse du poids de la charge renforçante de la poudrette. Selon un mode de réalisation davantage préférentiel, la charge renforçante est constituée d'un noir de carbone ou d'un mélange de noirs de carbone.

De manière très préférentielle, le noir de carbone est présent dans la poudrette à un taux allant de 20 à 40% en masse, plus préférentiellement de 25 à 35% en masse.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, FF, FEF, GPF et SRF conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique).

La poudrette peut contenir tous les autres additifs usuels qui entrent dans une composition de caoutchouc, notamment pour pneumatique. Parmi ces additifs usuels on peut citer les plastifiants liquides ou solides, les charges non renforçantes telles que la craie, le kaolin, les agents de protection et les agents de réticulation. Ces additifs peuvent se trouver dans la poudrette aussi sous la forme de résidu ou de dérivé, puisqu'ils ont pu réagir au cours des étapes de fabrication de la composition ou de réticulation de la composition à partir de laquelle est issue la poudrette. Dans les poudrettes utiles pour l'invention, le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur de vulcanisation.

Les poudrettes utiles pour l'invention, sont disponibles dans le commerce et l'homme du métier saura identifier les poudrettes utiles pour l'invention, notamment par l'analyse des extraits chloroformiques, acétoniques et leur ratio, tel que discuté plus haut. Conviennent pour l'invention les poudrettes « PD80 » de la société Lehigh Technologies, qui présente un taux d'extrait acétonique de 7% et un taux d'extrait chloroformique de 7,3% ; ou « RNM60 » de la société Rubber Ressources, qui présente un taux d'extrait acétonique de 7,4% et un taux d'extrait chloroformique de 8,2%.

La poudrette elle-même, si elle n'est pas directement achetée dans le commerce, peut être obtenue selon les techniques connues de l'homme de l'art de broyage ou micronisation.

Le broyage peut être réalisé par différentes technologies, par exemple par procédé mécanique de broyage par une meule de type Kahl, ou encore par les technologies de micronisation cryogénique à impact qui permettent l'obtention de particules de faible taille sur des matériaux caoutchouc. Des équipements commerciaux tels que les broyeurs CUM150 de la société Netzsch ou CW250 de la société Alpine peuvent être utilisés.

Dans la couche du pneumatique de l'invention, la poudrette est présente à un taux compris dans un domaine allant de 50% à 100% en masse, préférentiellement de 70% à 100% et plus préférentiellement de 81% à 100%. En dessous de 50%, 60% voire 81%, l'économie réalisée ne serait pas aussi intéressante. Ainsi, très préférentiellement, la quantité de poudrette est comprise dans un domaine allant de 85% à 100%, préférentiellement de 91% à 100%, plus préférentiellement de 95% à 100%. Selon un mode très préféré de réalisation de l'invention, la couche du pneumatique comprend 100% en masse de la poudrette spécifique, c'est-à-dire qu'elle en est constituée en totalité.

Dans la suite de l'exposé de l'invention, on comprendra que le terme composition est employé dans les modes de réalisation de l'invention dans lesquels la couche du pneumatique de l'invention comprend d'autres ingrédients, optionnels, en plus de la poudrette de caoutchouc.

Elastomère

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de la couche du pneumatique de l'invention peut comprendre un élastomère. Tout élastomère connu de l'homme du métier est utilisable, notamment un élastomère choisi parmi les élastomères thermoplastiques, les polyoléfines, les élastomères diéniques et leurs mélanges ; de préférence on choisira un élastomère diénique.

Par élastomères thermoplastiques (en abrégé « TPE »), on entend les élastomères qui ont une structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères. Ce sont des copolymères à blocs, constitués de blocs rigides, thermoplastiques, reliés par des blocs souples, élastomères.

De manière connue, les TPE présentent deux pics de température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418), la température la plus basse, étant relative à la partie élastomère du TPE, et la température la plus haute, étant relative à la partie thermoplastique du TPE. Ainsi, les blocs souples des TPE se définissent par une Tg inférieure à la température ambiante (25°C), tandis que les blocs rigides ont une Tg supérieure à 80°C.

Pour être de nature à la fois élastomère et thermoplastique, le TPE doit être muni de blocs suffisamment incompatibles (c'est-à-dire différents du fait de leur masse, de leur polarité ou de leur Tg respectives) pour conserver leurs propriétés propres de bloc élastomère ou thermoplastique.

Pour les blocs élastomères à chaîne carbonée, si la partie élastomère du TPE ne comporte pas d'insaturation éthylénique, on parlera d'un bloc élastomère saturé. Si le bloc élastomère du TPE comporte des insaturations éthyléniques (c'est-à-dire des doubles liaisons carbone - carbone), on parlera alors d'un bloc élastomère insaturé ou diénique.

Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeables) du type oléfinique, on rappelle que doit être entendu un élastomère dont la chaine élastomérique est une chaine carbonée constitué d'unités monomériques oléfines. Les monomères peuvent provenir de toute oléfine connue par l'homme de l'art, comme par exemple, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isobutylène, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles linéaires ou ramifiés.

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines 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%).

On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

(a) - tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;

(b) - tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

A titre de diènes non conjugués conviennent les diènes non conjugués ayant de 6 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,4-hexadiène, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène.

A titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α-monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

A titre d'α-monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α-monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

Plus particulièrement, l'élastomère diénique est :

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

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

(c') - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère ;

(d') - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes, conjugués ou non, avec l'éthylène, une α-monooléfine ou leur mélange comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité.

Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Les copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR).

Système de réticulation

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de la couche du pneumatique de l'invention peut comprendre un système de réticulation. A ce titre, on peut utiliser tout type de système de réticulation connu de l'homme du métier pour les compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.

De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzyldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

Autres additifs possibles

Les couches du pneumatique selon l'invention peuvent comprendre optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées notamment à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des charges, renforçantes ou non renforçantes, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

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

Préparation des couches du pneumatique selon l'invention

Lorsque la quantité de poudrette est de 100% en masse de la couche du pneumatique, c'est-à-dire qu'il n'y a que de la poudrette dans ladite couche, la préparation de cette couche peut être faite par frittage de poudrette. Le frittage peut aussi être utilisé lorsque le taux de poudrette est supérieur à 80% en masse, en présence de 20% d'autres ingrédients tels que des élastomères.

Par frittage de poudrette de caoutchouc, on comprend une étape de mise en forme d'une quantité prédéterminée de poudrette par chauffage à une température élevée et en même temps de mise en pression de cette quantité de poudrette dans la cavité d'un moule. L'étape de frittage de la poudrette a lieu dans un moule et, de préférence sans ajout d'additif de vulcanisation. Plus particulièrement, il s'agit d'un frittage en phase solide des grains de poudrette, autrement dit, d'une cohésion des grains par chauffage à une température élevée d'un compactage des grains de poudrette de caoutchouc mis sous pression. Le

chauffage et la mise en pression de la poudrette créent un agglomérat compact fritté de particules de poudrette. Ainsi, la compression crée un rapprochement physique des particules et le chauffage favorise la mobilité moléculaire et donc ce rapprochement via l'interpénétration des chaînes élastomère des poudrettes. Sous l'effet de la température, il peut également y avoir des scissions de chaînes élastomère notamment à la surface des poudrettes. Ces chaines élastomères se recombinent entre elles pour créer des liaisons chimiques entre les grains de poudrette de caoutchouc, et assurer la cohésion du matériau.

De préférence, la poudrette et les éventuels autres ingrédients sont introduits dans le moule et soumis à une température nominale comprise entre 100°C et 210°C, de préférence de 150°C à 200°C, et à une pression nominale comprise entre 20 et 200 bars pendant une période de temps comprise entre 2 et 15 minutes.

On obtient ainsi un profilé de caoutchouc dont la forme et les dimensions sont définies par celles de la cavité de frittage du moule, et dont la densité est contrôlée, celle-ci étant en lien direct avec la pression de compactage de la poudrette. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de semi-finis pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

Dans les cas où une couche comprenant 100% de poudrette est préparée par frittage, en absence d'autre ingrédient et de transformation chimique de la poudrette lors du frittage, l'objet obtenu par frittage a la même composition que celle de la poudrette d'origine. Il est également possible de préparer par frittage, des couches comprenant d'autres ingrédients, et plus de 80% en masse de poudrette.

Lorsque la quantité de poudrette n'est pas de 100%, c'est-à-dire que la couche du pneumatique de l'invention comprend d'autres ingrédients tels que des élastomères, ladite couche étant par conséquent une composition, la préparation des couches peut être faites par les moyens connus de l'homme du métier pour la préparation des compositions de caoutchouc. Notamment, les compositions peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en mettant en œuvre une phase de travail ou malaxage thermo-mécanique à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 180°C.

Une telle méthode de préparation peut par exemple être utilisée pour des compositions comprenant, en masse, de 50% à 95% de poudrette, préférentiellement de 50% à 90% et notamment de 50% à 85%.

Dans le cas où un système de réticulation est inclus dans la composition, la phase de travail thermomécanique précédemment décrite peut être suivie d'une deuxième 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.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis pour pneumatiques. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemples de réalisation de l'invention:

Caractérisation des poudrettes et des compositions de caoutchouc des exemples

Dans les exemples, les poudrettes de caoutchouc sont caractérisées comme indiqué ci-après.

Mesure de la taille des particules:

La taille des particules (notamment le D50) peut être mesurée par granulométrie laser de type mastersizer 3000 de la société Malverne. La mesure est réalisée en voie liquide, dispersés dans l'alcool après un traitement préalable de 1min d'ultra-sons afin de garantir la dispersion des particules. La mesure est réalisée conformément à la norme ISO-13320-1.

Mesure de l'extrait acétonique:

Le taux d'extrait acétonique est mesuré selon la norme ISO1407, au moyen d'un extracteur de type soxhlet.

Une prise d'essai d'échantillon (entre 500 mg et 5g) est introduite dans une cartouche d'extraction puis placée dans le tube extracteur du soxhlet. Un volume d'acétone égal à deux ou trois fois le volume du tube extracteur est placé dans le collecteur du soxhlet. Le soxhlet est ensuite assemblé puis mis à chauffer durant 16h.

L'échantillon est pesé après extraction. Le taux d'extrait acétonique correspond à la perte de masse de l'échantillon durant l'extraction, rapportée à sa masse initiale.

Mesure de l'extrait chloroformique:

Le taux d'extrait chloroformique est mesuré selon la norme ISO1407, au moyen d'un extracteur de type soxhlet.

Une prise d'essai d'échantillon (entre 500 mg et 5g) est introduite dans une cartouche d'extraction puis placée dans le tube extracteur du soxhlet. Un volume de chloroforme égal à deux ou trois fois le volume du tube extracteur est placé dans le collecteur du soxhlet. Le soxhlet est ensuite assemblé puis mis à chauffer durant 16h.

L'échantillon est pesé après extraction. Le taux d'extrait chloroformique correspond à la perte de masse de l'échantillon durant l'extraction, rapportée à sa masse initiale.

Mesure des masses moléculaires moyennes de l'extrait chloroformique:

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique, selon un étalonnage de Moore et selon la norme ISO16014.

La mesure de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de l'extrait chloroformique est réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec un détecteur à indice de réfraction (RI). Le système est composé d'une chaine Alliance 2695 de chez Waters, d'un four à colonne de chez Waters ainsi que d'un détecteur RI 410 de chez Waters. Le jeu de colonnes utilisé est composé de 2 colonnes PL GEL MIXED D (300 x 7,5 mm 5µm) suivies de 2 colonnes PL GEL MIXED E (300 x 7,5 mm 3µm) de la société Agilent. Ces colonnes sont placées dans un four à colonnes thermostaté à 35°C. La phase mobile utilisée est du tétrahydrofurane non antioxydé. Le débit de la phase mobile est de 1ml/min. Le détecteur RI est également thermostaté à 35°C.

L'extrait chloroformique est séché sous flux d'azote. L'extrait sec est ensuite repris à 1g/l dans le tétrahydrofurane non antioxydé à 250 ppm pendant 2 heures sous agitation. La solution obtenue est filtrée à l'aide d'une seringue et d'un filtre seringue 0,45µm en PTFE à usage unique. 100 µl de la solution filtrée est injecté dans le système chromatographique conditionné à 1ml/min et 35°C.

Les résultats de Mw sont fournis par intégration des pics chromatographiques détectés par détecteur RI au-delà d'une valeur de 2000g/mol. La Mw est calculée à partir d'une calibration réalisée à l'aide de polystyrènes étalons.

Mesure de la fraction massique de noir de carbone :

La mesure de la fraction massique de noir de carbone est faite par une analyse thermogravimétrique (ATG) selon la norme NF T-46-07, sur un appareil de la société Mettler Toledo modèle « TGA/DSC1 ». Environ 20 mg d'échantillon est introduit dans l'analyseur thermique, puis soumis à un programme thermique de 25 à 600°C sous atmosphère inerte (phase pyrolysable) puis de 400 à 750°C sous atmosphère oxydante (phase oxydable). La masse de l'échantillon est mesurée en continu tout au long du programme thermique. Le taux de noir correspond à la perte de masse mesurée lors de la phase oxydable rapportée à la masse d'échantillon initiale.

Dans les exemples, les couches du pneumatique selon l'invention sont caractérisées avant et/ou après cuisson comme indiqué ci-après.

Essais de traction (après cuisson)

Ces essais de traction permettent de déterminer les modules d'élasticité et les propriétés à la rupture et sont basés sur la norme NF ISO 37 de décembre 2005.

On mesure à 23°C 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, rapportée à la déformation, sans unité) à 10% d'allongement (notés MA10).

On mesure à 60°C la contrainte, en MPa, et la déformation à la rupture, en %.

Compositions de caoutchouc

Les compositions C1 à C12 sont fabriquées avec une introduction de l'ensemble des constituants (sauf les ingrédients de réticulation) sur un mélangeur interne, avec une phase de travail thermomécanique jusqu'à une température de 130°C, une phase d'introduction du système de vulcanisation à une température inférieure, et une phase de cuisson à 150°C. La composition C13 est préparée par frittage, à une température de 180°C et une pression de 100 bars.

Les exemples présentés dans le tableau 1 ont pour objet de comparer les différentes propriétés de caoutchouterie des compositions témoins (C1 à C5) aux propriétés des compositions conformes à l'invention (C6 à C13). Les poudrettes sont présentées au tableau 2 et les propriétés mesurées avant et après cuisson sont présentées au tableau 3.

[Tableau 1]

Compositions	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
NR	87,6	79	70	57,5	48	39,4	30	30	30	16,4	16,4	16,4	0
Poudrette 1	0	10	20,2	34,5	45,2	55	65,8		0	81,4	0	0	0
Poudrette 2	0	0	0	0	0	0	0	65,8	0	0	81,4	0	0
Poudrette 3	0	0	0	0	0	0	0	0	65,8	0	0	81,4	0
Poudrette 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
S	4,4	3.9	3.5	2.9	2.4	2.0	1.5	1.5	1.5	0.8	0.8	0.8	0
CBS	4,4	3.9	3.5	2.9	2.4	2.0	1.5	1.5	1.5	0.8	0.8	0.8	0
ZnO	1,8	1.6	1.4	1.1	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	0
Acide stéarique	1,8	1.6	1.4	1.1	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	0

[Tableau 2]

	Nom commercial	Fournisseur	Taux d'extrait acétonique	Taux d'extrait chloroformique	D50
Poudrette 1	"OG80"	CL PELLING	7,2 % mol	7,9 %mol	180 µm
Poudrette 2	"80BDRM"	Lehigh	10,7 %mol	12,7 %mol	142 µm
Poudrette 3	"PD80"	Lehigh	7,0 % mol	7,3 %mol	184 µm
Poudrette 4	"RMN60"	Rubber ressources	7,4 % mol	8,2 %mol	209 µm

[Tableau 3]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
MA10 23°C	2,22	2,67	3,06	3,41	3,92	4,35	4,99	4,99	4,71	4,48	4,56	4,10	nm*
Allongement Rupture (%)	84	100	103	137	180	215	233	211	218	345	303	212	400
Contrainte Rupture (Mpa)	1,4	1,6	2	3	5,2	7,3	9	10,6	6,6	12,6	11,7	5,3	8

Par rapport aux compositions témoins, on note que les compositions conformes à l'invention permettent d'améliorer le module et les propriétés rupture : contrainte et déformation.

Revendications

1. Pneumatique comprenant une couche de caoutchouc comprenant de 50% à 100% en masse d'une poudrette de caoutchouc présentant un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur à 2 ; les extraits chloroformique et acétonique étant exprimés en pourcentages massiques.
2. Pneumatique selon la revendication 1 dans lequel la poudrette de caoutchouc est présente à un taux compris dans un domaine allant de 70% à 100% en masse et plus préférentiellement de 81% à 100% en masse.
3. Pneumatique selon la revendication 2 dans lequel la poudrette de caoutchouc est présente à un taux compris dans un domaine allant de 85% à 100% en masse, préférentiellement de 91% à 100% en masse.
4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la poudrette de caoutchouc présente un ratio de l'extrait chloroformique sur l'extrait acétonique inférieur ou égal à 1,5.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la poudrette présente un extrait acétonique compris entre 3 et 15 % en masse, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 % en masse.
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la poudrette présente un extrait chloroformique compris entre 3 et 20% en masse, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 5 à 15 % en masse.
7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'extrait chloroformique de la poudrette de caoutchouc présente une masse moléculaire moyenne en masse (Mw) inférieure à 10000 g/mol, de préférence inférieure à 8000 g/mol.
8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la poudrette présente une taille moyenne de particules (D50) comprise entre 10 et 400 µm, préférentiellement entre 50 et 250 µm et plus préférentiellement entre 70 et 220 µm.
9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la poudrette n'a pas subi de modification par traitement thermique et/ou mécanique,

et/ou biologique et/ou chimique.

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la couche comprend également un élastomère, de préférence choisi dans le groupe constitué par les élastomères thermoplastiques, les polyoléfines, les élastomères diéniques et leurs mélanges.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2019/053062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B60C 1/00(2006.01)i; ***C08L 17/00***(2006.01)i; ***C08L 19/00***(2006.01)i; *C08L 21/00*(2006.01)n; *C08L 23/00*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 3060590 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 June 2018 (2018-06-22) paragraphs [0004], [0006], [0107] - [0110]	1-10
A	FR 3060588 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 June 2018 (2018-06-22) example C paragraph [0006]	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 March 2020	**20 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Baekelmans, Didier** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2019/053062

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 3060590 A1	22 June 2018	CN 110087903 A	02 August 2019
		EP 3558712 A1	30 October 2019
		FR 3060590 A1	22 June 2018
		WO 2018115719 A1	28 June 2018
FR 3060588 A1	22 June 2018	CN 110099802 A	06 August 2019
		EP 3558710 A1	30 October 2019
		FR 3060588 A1	22 June 2018
		WO 2018115716 A1	28 June 2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053062

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08L17/00 C08L19/00
ADD. C08L21/00 C08L23/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B60C C08L

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 060 590 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 juin 2018 (2018-06-22) alinéas [0004], [0006], [0107] - [0110] -----	1-10
A	FR 3 060 588 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 juin 2018 (2018-06-22) exemple C alinéa [0006] -----	1-10

☐ 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
6 mars 2020	20/03/2020

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053062

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3060590 A1	22-06-2018	CN 110087903 A	02-08-2019
		EP 3558712 A1	30-10-2019
		FR 3060590 A1	22-06-2018
		WO 2018115719 A1	28-06-2018
FR 3060588 A1	22-06-2018	CN 110099802 A	06-08-2019
		EP 3558710 A1	30-10-2019
		FR 3060588 A1	22-06-2018
		WO 2018115716 A1	28-06-2018