

(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 2020/128233 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/07 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/053018

(22) Date de dépôt international :

11 décembre 2019 (11.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1873021 17 décembre 2018 (17.12.2018) FR
1900924 31 janvier 2019 (31.01.2019) FR

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

(72) Inventeurs : **GAVARD-LONCHAY, Odile** ; 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). **THUILLIEZ, Anne-Lise** ; 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).

(74) Mandataire : **LOURET, Sylvain** ; 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))

(54) Title: RUBBER COMPOSITION BASED ON AT LEAST ONE FUNCTIONALIZED ELASTOMER COMPRISING POLAR FUNCTIONAL GROUPS AND A SPECIFIC POLYPHENOLIC COMPOUND

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE D'AU MOINS UN ELASTOMERE FONCTIONNALISE COMPRENANT DES GROUPES FONCTIONNELS POLAIRES ET UN COMPOSE POLYPHENOLIQUE SPECIFIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a rubber composition based on at least one functionalized elastomer comprising polar functional groups, a reinforcing filler, and a specific polyphenolic compound.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère fonctionnalisé comprenant des groupes fonctionnels polaires, une charge renforçante, et un composé polyphénolique spécifique.



WO 2020/128233 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE D'AU MOINS UN ELASTOMERE FONCTIONNALISE
COMPRENANT DES GROUPES FONCTIONNELS POLAIRES ET UN COMPOSE POLYPHENOLIQUE
SPECIFIQUE

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des groupes fonctionnels polaires, ainsi qu'à des composites, articles finis ou semi-finis, et pneumatiques comprenant ces compositions.

10

Art antérieur

Il est connu, et habituel depuis de très nombreuses années, d'utiliser dans des pneumatiques des compositions de caoutchouc dont la matrice élastomérique est réticulée au soufre, cette réticulation étant alors nommée vulcanisation. Le système de vulcanisation classique combine
15 du soufre moléculaire et au moins un accélérateur de vulcanisation. Cependant, il est connu qu'un tel système peut pénaliser la mise en œuvre de la composition avant cuisson par le phénomène du grillage. On rappelle que le phénomène dit de "grillage" conduit rapidement, au cours de la préparation des compositions de caoutchouc, à des vulcanisations prématurées ("*scorching*"), à des viscosités à l'état cru très élevées, en fin de compte à des compositions de
20 caoutchouc délicates à travailler et à mettre en œuvre industriellement.

Par conséquent, les systèmes de vulcanisation ont été perfectionnés au fil des années, en association avec les procédés de préparation des compositions de caoutchouc afin de maîtriser les inconvénients évoqués ci-dessus. Ainsi, les compositions sont souvent complexes et
25 comprennent en plus du soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre moléculaire, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs, et éventuellement des retardateurs de vulcanisation.

Parmi les différents postes d'un pneumatique, les nappes de renforcement, qui comportent de
30 manière connue un mélange caoutchoutique et des câbles de renforcement, par exemple métalliques, requièrent généralement des formulations spécifiques pour le mélange caoutchoutique, notamment la nécessité d'un taux de soufre et d'oxyde de zinc élevé, une faible quantité d'acide stéarique, la présence de sel de cobalt, l'emploi d'accélérateur à phase retard longue afin, en particulier, d'assurer la fonction d'adhésion. Or ces systèmes de vulcanisation à
35 fort taux de soufre constituent une forte contrainte lors de la fabrication de semi-finis, en particulier pour éviter des réticulations prématurées.

Des recherches ont donc été menées pour développer des systèmes de réticulation alternatifs à la vulcanisation, tout en simplifiant les compositions et leur préparation. Ainsi, la demande WO 2014/095586 présente une composition de caoutchouc comprenant un élastomère époxydé et un système de réticulation comprenant un poly-acide carboxylique et un imidazole. En
 5 revanche, ce document n'adresse pas la problématique de l'adhésion.

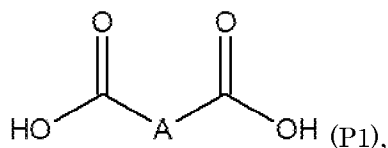
Les documents WO 2017/081387 et WO 2017/081388 présentent une composition de caoutchouc et un composite à base d'une matrice polymère comportant un polymère diénique fonctionnel. Ce polymère diénique fonctionnel porte au moins un groupe aromatique substitué
 10 par au moins deux fonctions hydroxy vicinales. La réticulation de la composition de caoutchouc est réalisée par un système de vulcanisation ou à base d'un ou plusieurs composés peroxydes. De bonnes propriétés d'adhésion de la composition de caoutchouc au métal sont obtenues, mais nécessitent l'utilisation d'un polymère greffé.

15 Poursuivant ses recherches, la demanderesse a à présent trouvé que des compositions particulières réticulables pouvaient être préparées de manière simplifiée par rapport aux compositions de l'art antérieur, et que ces compositions pouvaient présenter des propriétés d'adhésion améliorées.

20 **Description détaillée de l'invention**

L'invention, décrite plus en détails ci-après, a pour objet au moins l'une des réalisations énumérées aux points suivants :

1. Une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère fonctionnalisé comprenant des groupes fonctionnels polaires, une charge renforçante, et un composé
 25 polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux, ladite composition de caoutchouc ne comprenant pas simultanément un alkyl-imidazole et un polyacide carboxylique de formule générale (P1) :



30 A représentant une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Une composition de caoutchouc selon la réalisation précédente dans laquelle la masse molaire dudit composé polyphénolique est supérieure à 600 g/mol, préférentiellement

supérieure à 800 g/mol, de manière préférée supérieure à 1000 g/mol et de manière très préférée supérieure à 1200 g/mol.

3. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la masse molaire du composé polyphénolique est inférieure à 3000 g/mol, 5 préférément inférieure à 2000 g/mol.
4. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, de préférence parmi les esters d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.
5. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans 10 laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10, et de préférence de 5 à 10 unités galloyles.
6. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl glucoses, les pentagalloyl 15 glucoses et les décalloyl glucoses, de préférence choisi parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose, et l'acide tannique.
7. Une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes comprenant également au moins un polyaldéhyde.
8. Une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle 20 l'élastomère fonctionnalisé est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques fonctionnalisés, les élastomères oléfiniques fonctionnalisés et leurs mélanges.
9. Une composition selon la réalisation précédente dans laquelle l'élastomère fonctionnalisé est un élastomère diénique du type fortement insaturé, préférément un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes 25 de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
10. Une composition selon la réalisation précédente dans laquelle les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les 30 copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.
11. Une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle les groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent au moins un atome choisi parmi les halogènes, l'oxygène, et l'azote.
- 35 12. Une composition selon la réalisation précédente dans laquelle les groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent au moins un groupe choisi parmi les

groupes hydroxyle, carbonyle, imine et époxyde, de préférence choisi parmi les groupes aldimine primaire, aldéhyde et époxyde, préférentiellement époxyde.

13. Une composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle ladite composition est dépourvue de sels de cobalt ou en contient moins de 1 pce.
- 5 14. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, ladite composition étant dépourvue de zinc ou d'oxyde de zinc, ou bien n'en comportant qu'une très faible quantité, préférentiellement moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, plus préférentiellement moins de 0,2 pce.
- 10 15. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.
16. Une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est compris entre 20 et 200 pce.
17. Un composite à base d'au moins un élément de renfort et d'une composition selon l'une
15 quelconque des réalisations précédentes.
18. Un composite selon la réalisation précédente dans lequel l'élément de renfort comprend une surface métallique.
19. Un composite selon la réalisation précédente dans lequel la surface métallique dudit
20 élément de renfort comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux.
20. Un composite selon la réalisation précédente dans lequel le métal de la surface métallique est le fer, le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux.
21. Un composite selon la réalisation précédente dans lequel le métal de la surface métallique
25 est le laiton ou l'acier.
22. Un article fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations des points 1 à 16 ou un composite selon l'une quelconque des réalisations des points 17 à 21.
23. Un pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations des
30 points 1 à 16 ou un composite selon l'une quelconque des réalisations des points 17 à 21.
24. Un pneumatique comprenant une couche interne comprenant une composition selon l'une quelconque des réalisations des points 1 à 16 ou un composite selon l'une quelconque des réalisations des points 17 à 21.

35 **Définitions**

Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants 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 ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

- 5 Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

10 Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

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
15 allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

Les composés comprenant du carbone 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.
20 Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Élastomère fonctionnalisé

Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeable) fonctionnalisé comprenant des groupes fonctionnels polaires, on entend tout
25 type d'élastomère au sens connu de l'homme de l'art, qu'il s'agisse d'un homopolymère ou d'un copolymère à bloc, statistique ou autre, ayant des propriétés élastomériques, fonctionnalisé, c'est-à-dire porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes fonctionnels polaires.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut contenir un seul élastomère
30 fonctionnalisé ou un mélange de plusieurs élastomères fonctionnalisés (qu'on notera alors au singulier comme étant « l'élastomère fonctionnalisé » pour représenter la somme des élastomères fonctionnalisés de la composition), l'élastomère fonctionnalisé pouvant être utilisé en association avec tout type d'élastomère non fonctionnalisé, par exemple diénique, voire avec des élastomères autres que des élastomères diéniques.

L'élastomère fonctionnalisé est majoritaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention, c'est-à-dire qu'il est soit le seul élastomère, soit il est celui qui représente la plus grande masse, parmi l'ensemble des élastomères de la composition.

- 5 Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend de plus de 50 à 100 pce, de préférence de 70 à 100 pce, d'élastomère fonctionnalisé en coupage avec 0 à 50 pce et de préférence 0 à 30 pce, d'un ou plusieurs autres élastomères, minoritaires, non fonctionnalisés.
- 10 Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition comporte pour la totalité des 100 pce d'élastomère, un ou plusieurs élastomères fonctionnalisés comprenant des groupes fonctionnels polaires.

15 L'élastomère fonctionnalisé est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques fonctionnalisés, les élastomères oléfiniques fonctionnalisés et leurs mélanges. Préférentiellement, l'élastomère fonctionnalisé est choisi parmi les élastomères oléfiniques fonctionnalisés et les mélanges de ces derniers. Selon une autre variante préférentielle de l'invention, l'élastomère fonctionnalisé est choisi parmi les élastomères diéniques fonctionnalisés et les mélanges de ces derniers.

20

La température de transition vitreuse T_g des élastomères décrits dans le présent texte est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées, selon la norme ASTM D3418 de 1999.

- 25 On utilise la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography) pour déterminer la macrostructure des polymères. La SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

30

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. À partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ou polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de MOORE.

- 35 Préparation du polymère: Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du tétrahydrofuranne (THF) qui contient 1%vol. de diisopropylamine, 1%vol. de triéthylamine et 0.1%vol. d'eau distillée, à une

concentration d'environ 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0.45µm avant injection.

Analyse SEC: L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant
5 d'élution est du tétrahydrofurane qui contient 1%vol. de diisopropylamine, 1%vol. de triéthylamine. Le débit est de 0.7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un
10 réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EMPOWER ».

Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

15

- ***Élastomères diéniques***

Par élastomère du type diénique fonctionnalisé, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées
20 ou non), ce polymère étant fonctionnalisé, c'est-à-dire qu'il est porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes fonctionnels polaires.

Une première caractéristique des élastomères diéniques fonctionnalisés, est donc d'être des élastomères diéniques. Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories :
25 "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
30 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%). Les élastomères diéniques compris dans la composition selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.

35 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.

5

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

À 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.

10

À 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.

15

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

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

20

L'élastomère diénique fonctionnalisé est de préférence un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les

25 copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

30

Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

35

À titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une

teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et
5 notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement
10 comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie
15 isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et 70°C.

- Élastomères oléfiniques

20 Par élastomère du type oléfinique fonctionnalisé, on rappelle que doit être entendu un élastomère porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes fonctionnels polaires, et dont la chaîne élastomérique est une chaîne carbonée comportant majoritairement des unités monomériques oléfine notés O.

25 Les monomères O 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.

Préférentiellement O est un motif éthylène [-CH₂-CH₂-], et dans ce cas préférentiel,
30 l'élastomère oléfinique fonctionnalisé est un élastomère éthylénique fonctionnalisé.

Le taux molaire de O est supérieur à 50%. Plus précisément, le taux molaire de O est compris entre 50 et 95%, préférentiellement entre 65 et 85%. L'élastomère oléfinique au sens de la présente invention est donc un copolymère comportant également de 5 à 50% molaire de motifs
35 non oléfiniques, c'est-à-dire différents de O.

Ces motifs non oléfiniques sont constitués en partie ou en totalité par des motifs porteurs des groupes fonctionnels, notés R, nécessaires aux besoins de l'invention.

Le taux (% molaire) de motif R des élastomères oléfiniques fonctionnalisés précédemment
5 décrits peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 50%, préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 30%, et très préférentiellement dans un domaine de 2,5 à 30%. Quand le taux de motifs R est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 50%, l'élastomère ne
10 serait plus majoritairement oléfinique.

Dans le cas où les motifs non oléfiniques ne sont pas intégralement des motifs R, d'autres motifs, notés A' sont présents dans la chaîne carbonée de façon à ce que le taux molaire total représenté par les monomères O, R et A' soit égal à 100%. Les monomères non oléfiniques
15 utiles à la préparation des élastomères oléfiniques fonctionnalisés peuvent être choisis parmi les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations et les monomères qui, une fois polymérisés, conduisent à des insaturations portées par la chaîne élastomère (autres que des monomères diéniques).

20 Les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations sont essentiellement des monomères vinyliques et acryliques/méthacryliques. Par exemple, de tels monomères peuvent être choisis parmi le styrène, le vinyle acétate, l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles, aryles ou d'autres groupes fonctionnalisés.

25 Par exemple également, les monomères non diéniques utiles à la préparation des élastomères oléfiniques porteurs d'insaturations par copolymérisation sont tous ceux connus de l'homme de l'art pour former des élastomères insaturés, tels que par exemple le méthacrylate de dicyclopentadiényloxyéthyle.

30

- **Groupes fonctionnels polaires**

Conformément à l'invention, la composition de caoutchouc est à base d'au moins un élastomère fonctionnalisé comprenant des groupes fonctionnels polaires. La présence de groupes fonctionnels polaires dans l'élastomère permet sa réticulation avec le composé polyphénolique
35 indépendamment du reste de la structure de l'élastomère, par exemple diénique ou oléfinique, l'ensemble présentant également des propriétés d'adhésion améliorées.

Par « groupe fonctionnel polaire », on entend au sens de la présente invention un groupe fonctionnel présentant un moment dipolaire non nul, résultant de charges opposées (c'est-à-dire ayant des charges partielles positives et partielles négatives) disposées asymétriquement. Les liaisons polaires dans le groupe fonctionnel polaire peuvent être par exemple des liaisons
5 entre des atomes de carbone et d'autres atomes ayant une électronégativité relativement élevée, tels que O, N, F et Cl.

De préférence, les groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent au moins un atome choisi parmi les halogènes, l'oxygène, et l'azote. De manière préférée les
10 groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, imine et époxyde.

Les groupes hydroxyle, carbonyle, imine et époxyde sont bien connus de l'Homme du métier. Par groupe hydroxyle, on entend un groupe de formule -OH. Par groupe carbonyle, on entend
15 un groupe comprenant un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène. Par groupe imine, on entend un groupe comprenant un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'azote. Par groupe époxyde, on entend un groupe comprenant un atome d'oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone.

20 Les groupes fonctionnels présents dans l'élastomère sont obtenus de manière connue de l'Homme du métier par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, et sont soit portés directement par le squelette de la chaîne, soit portés par un groupe latéral selon le mode d'obtention.

25 De manière préférée, l'élastomère fonctionnalisé de la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins un groupe choisi parmi les groupes aldimine primaire, aldéhyde et époxyde, préférentiellement époxyde.

Par aldimine primaire, on entend le groupe monovalent de type imine de formule $-(CH)=NH$.
30 Par aldéhyde, on entend le groupe monovalent de type carbonyle de formule $-(CH)=O$.

- *Élastomères fonctionnalisés époxyde*

L'élastomère fonctionnalisé comprenant des groupes fonctionnels polaires est de préférence un élastomère fonctionnalisé comprenant des groupes époxydes. Les élastomères fonctionnalisés
35 comprenant des groupes époxydes, indistinctement appelés « élastomères époxydés » ou « élastomères fonctionnalisés époxyde », sont, de manière connue, solides à température ambiante (20°C) ; on entend par solide toute substance n'ayant pas la capacité de prendre à

terme, au plus tard au bout de 24 heures, sous le seul effet de la gravité et à température ambiante (20°C), la forme du récipient qui la contient.

Le taux (% molaire) d'époxydation des élastomères époxydés peut varier dans une large part
5 selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 80%, préférentiellement dans un domaine de 0,1% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%. Quand le taux d'époxydation est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 80%, les propriétés intrinsèques du polymère sont dégradées. Pour toutes ces raisons, le taux de fonctionnalisation, notamment
10 d'époxydation, est plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,3% à 30%, préférentiellement compris dans un domaine de 2,5% à 30%.

Les élastomères diéniques époxydés peuvent par exemple être obtenus de manière connue par époxydation de l'élastomère diénique non époxydé équivalent, par exemple par des procédés à
15 base de chlorohydrine ou de bromohydrine ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tel que acide peracétique ou acide performique), voir notamment Kautsch. Gummi Kunstst. 2004, 57(3), 82. Les fonctions époxydes sont alors dans la chaîne de polymère. On peut citer notamment les caoutchoucs naturels époxydés (en abrégé "ENR") ; de tels ENR sont par exemple vendus sous les dénominations "ENR-25" et "ENR-50"
20 (taux d'époxydation respectifs de 25% et 50%) par la société Guthrie Polymer. Les BR époxydés sont eux aussi bien connus, vendus par exemple par la société Sartomer sous la dénomination "Poly Bd" (par exemple "Poly Bd 605E"). Les SBR époxydés peuvent être préparés par des techniques d'époxydation bien connues de l'homme du métier.

25 Des élastomères diéniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans US 2003/120007 ou EP 0763564, US 6903165 ou EP 1403287.

Préférentiellement, l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels (NR) époxydés (en abrégé "ENR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse
30 époxydés, les polybutadiènes (BR) époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) époxydés et les mélanges de ces élastomères.

Les élastomères diéniques époxydés peuvent également présenter des fonctions époxydes
35 pendantes. Dans ce cas, ils peuvent être obtenus soit par modification post-polymérisation (voir par exemple J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73, 1733), ou par copolymérisation radicalaire des monomères diéniques avec des monomères porteurs de fonctions époxydes, notamment les

esters de l'acide méthacrylique comportant des fonctions époxydes, comme par exemple le méthacrylate de glycidyle (cette polymérisation radicalaire, notamment en masse, en solution ou en milieu dispersé – notamment dispersion, émulsion ou suspension – est bien connue de l'homme du métier de la synthèse de polymères, citons par exemple la référence suivante :
5 Macromolécules 1998, 31, 2822) ou par l'utilisation d'oxydes de nitrile porteurs de fonctions époxydes. Par exemple, le document US20110098404 décrit la copolymérisation en émulsion du 1,3-butadiène, du styrène et du méthacrylate de glycidyle.

Des élastomères oléfiniques époxydés et leurs procédés d'obtention sont bien connus de
10 l'homme du métier. Des élastomères oléfiniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans les documents EP 0247580 ou US 5576080. La société Arkema propose dans le commerce, des polyéthylènes époxydés sous les dénominations commerciales « Lotader AX8840 » et « Lotader AX8900 ».

15 La fonction époxyde peut être portée directement par le squelette carboné, et est alors principalement obtenue par époxydation de doubles liaisons carbone-carbone initialement présentes après copolymérisation. Cette époxydation de polymères insaturés est bien connue de l'homme du métier, et peut se faire par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine, des procédés d'oxydation directe ou des procédés à base de peroxydes
20 d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tels que l'acide peracétique ou acide performique).

La fonction époxyde peut également être pendante et est alors soit déjà présente dans un monomère intervenant dans la copolymérisation avec l'oléfine (ce monomère peut être, par
25 exemple, le méthacrylate de glycidyle, l'allylglycidyléther ou le vinylglycidyléther), soit obtenue par la modification post-copolymérisation d'une fonction pendante.

Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une Tg dans la très grande majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C).

30

Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une masse molaire moyenne en nombre (Mn) d'au moins 10 000 g/mol, préférentiellement d'au moins 15 000 g/mol et d'au plus 1 500 000 g/mol. L'indice de polydispersité Ip, égal à Mw/Mn (Mw étant la masse molaire moyenne en poids), est compris entre 1,05 et 11,00.

35

De préférence, et en résumé, l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes est donc un copolymère possédant au moins 50% (en moles) d'unités monomériques oléfine, et avec

un nombre d'unités monomériques différentes supérieur ou égal à 2, préférentiellement de 2 à 5, et plus préférentiellement de 2 ou 3. Ce copolymère pourra être obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation d'un élastomère. Les fonctions époxydes présentes dans le copolymère oléfinique, obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, seront soit portées directement par le squelette de la chaîne, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaîne élastomérique après copolymérisation.

10 ***Charge renforçante***

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

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant 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 N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P_0 : 0,1 à 0,3].

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

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi
5 qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique
10 telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

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

La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m^2/g , plus préférentiellement comprise entre 60 et
20 300 m^2/g .

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les
25 applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge organique, particulièrement de noir de carbone, et optionnellement de la silice; la silice, lorsqu'elle est présente, est utilisée de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce). Ce mode de réalisation
30 préférentiel est particulièrement préféré lorsque l'élastomère majoritaire de la composition est un caoutchouc isoprénique époxydé, plus particulièrement du caoutchouc naturel époxydé.

Alternativement, selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce). Ce mode de réalisation préférentiel est également particulièrement préféré lorsque l'élastomère majoritaire de la composition est un caoutchouc isoprénique époxydé, plus particulièrement du caoutchouc naturel époxydé.

- De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention est dépourvue d'agent de couplage (ou agent de liaison). Par composition dépourvue d'un composé, on comprend que la composition ne comprend pas de ce composé introduit volontairement dans la composition et que ce composé, s'il est présent, l'est sous forme de traces liées par exemple au procédé de fabrication de la composition ou des éléments la composant. Par exemple, la composition dépourvue de ce composé comprend une quantité inférieure ou égale à 0,2 pce, de préférence inférieure ou égale à 0,1 pce et de préférence inférieure ou égale à 0,05 pce de ce composé.

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

Composé polyphénolique

La composition selon l'invention comprend au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.

- Par vicinaux, on entend que les deux groupes hydroxyles portés par le cycle aromatique sont en position ortho l'un par rapport à l'autre.

- La masse molaire du composé polyphénolique est préférentiellement supérieure à 600 g/mol, préférentiellement supérieure à 800 g/mol, de manière préférée supérieure à 1000 g/mol et de manière très préférée supérieure à 1200 g/mol. La masse molaire du composé polyphénolique est préférentiellement inférieure à 3000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol.

De manière préférée, le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, c'est-à-dire des esters d'acide gallique et de polyol, le polyol étant de préférence choisi parmi les pentoses et les hexoses. De préférence, le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10 unités galloyles, de préférence comprenant de 5 à 10 unités galloyles. De manière préférée, le composé polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl glucoses, les pentagalloyl glucoses et les décalloyl glucoses, et de préférence parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose et l'acide tannique (ou beta-D-Glucose pentakis(3,4-dihydroxy-5-((3,4,5-trihydroxybenzoyl)oxy)benzoate)). De manière très préférée le composé polyphénolique est l'acide tannique. Ces composés peuvent être obtenus commercialement, par exemple chez un fournisseur tel que Sigma Aldrich.

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend avantageusement de 0,1 à 60 pce, de préférence de 0,1 à 50 pce, de manière préférée de 0,1 à 30 pce, de manière très préférée de 2 à 30 pce et de manière très préférée de 4 à 30 pce de composé polyphénolique. En deçà de 0,1 pce, le composé polyphénolique n'a pas d'effet notable sur la réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention. La teneur exacte est ajustée par l'Homme du métier en fonction des propriétés souhaitées pour la composition de caoutchouc réticulée, en particulier sa rigidité et ses pertes hystérétiques.

De manière surprenante, la présence d'au moins un composé polyphénolique permet la réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention.

De manière également surprenante, une très bonne adhésion de la composition selon l'invention sur des câbles de renforcement, en particulier métalliques, est obtenue sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'autres additifs.

Aldéhyde

De manière préférée, la composition selon l'invention pourra également comprendre un composé aldéhyde tel que défini dans les demandes de brevet WO 2016/116468, WO 2017/103403, WO 2017/103404 et WO 2017/103406 (composés désignés respectivement dans ces demandes comme aldéhyde de formule (A), composé de formule W5, aldéhyde de formule W et composé de formule W2).

De manière très préférée, la composition selon l'invention pourra comprendre un aldéhyde choisi dans le groupe constitué par le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et leur mélange, préférentiellement le 1,4- benzène-dicarboxaldéhyde.

L'ajout de ce composé permet de moduler la rigidité de la composition selon l'invention une fois celle-ci réticulée.

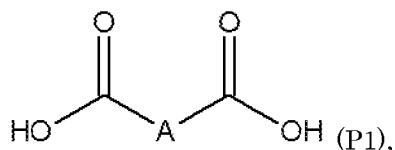
5 **Additifs divers**

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également comporter tout ou partie des additifs usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, en particulier de couches internes telles que définies ultérieurement dans la présente demande, comme par exemple des plastifiants (huiles plastifiantes et/ou résines plastifiantes), des charges renforçantes ou non renforçantes autres que celles précitées, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

Ces compositions peuvent également contenir des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles, de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (par exemple l'octyltriéthoxysilane, ou silane octéo), des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

De manière surprenante, le composé de formule générale (I) permet la réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention. C'est-à-dire qu'il permet, par cuisson, d'augmenter la rigidité de la composition et d'en accroître l'élasticité.

Ainsi, la composition de caoutchouc selon l'invention est dépourvue d'un système de réticulation habituellement associé aux élastomères fonctionnalisés comprenant des groupes fonctionnels polaires. En particulier, elle ne comprend pas simultanément un alkyl-imidazole et un polyacide carboxylique de formule générale (P1) :



A représentant une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone et préférentiellement de 1 à 1800 atomes de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend moins de 20 pce, préférentiellement moins de 10 pce, très préférentiellement moins de 2 pce et de manière très préférée ne comprend pas de polyacide carboxylique de formule générale (P1). De manière préférée, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend moins de 2 pce, 5 préférentiellement moins de 1 pce, très préférentiellement moins de 0,2 pce et de manière très préférée ne comprend pas d'alkyl-imidazole.

De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention est dépourvue de système de vulcanisation, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus 10 préférentiellement moins de 0,2 pce. Ainsi, la composition de caoutchouc selon l'invention, est préférentiellement dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. De même la composition est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur ou activateur de 15 vulcanisation, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. En particulier, la composition de caoutchouc selon l'invention est préférentiellement dépourvue de zinc ou d'oxyde de zinc, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et de manière très préférée moins de 0,2 pce.

20 De même la composition de caoutchouc selon l'invention est préférentiellement dépourvue de sels de cobalt, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, et dont l'effet connu de l'Homme du métier est une amélioration de l'adhésion, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, plus préférentiellement moins de 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce.

25

Ainsi, de manière surprenante, une très bonne adhésion de la composition selon l'invention sur des câbles de renforcement est obtenue sans qu'il soit besoin d'utiliser de sels de cobalt.

Préparation des compositions de caoutchouc

30 La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique, qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur 35 approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une

ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers.

La première phase est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique, qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le ou les composés polyphénoliques, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation), soit à l'état cuit (après réticulation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

Composite

L'invention concerne également un composite à base au moins d'un élément de renfort et d'une composition de caoutchouc selon l'invention.

Par l'expression composite "à base au moins d'un élément de renfort et d'une composition selon l'invention", il faut entendre un composite comprenant l'élément de renfort et ladite composition, la composition ayant pu réagir avec la surface de l'élément de renfort lors des différentes phases de fabrication du composite, en particulier au cours de la réticulation de la composition ou au cours de la confection du composite avant réticulation de la composition.

Ledit élément de renfort est un élément filaire. Il peut être tout ou partie métallique ou textile. Par élément filaire, on entend un élément présentant une longueur au moins 10 fois plus

grande que la plus grande dimension de sa section, quelle que soit la forme de cette dernière : circulaire, elliptique, oblongue, polygonale, notamment rectangulaire ou carrée ou ovale. Dans le cas d'une section rectangulaire, l'élément filaire présente la forme d'une bande.

- 5 En particulier, ledit élément de renfort peut être de nature textile, c'est-à-dire réalisé dans un matériau organique, notamment polymérique, ou inorganique, comme par exemple le verre, le quartz, le basalte ou le carbone. Les matériaux polymériques peuvent être du type thermoplastique, comme par exemple les polyamides aliphatiques, notamment les polyamides 6-6, et les polyesters, notamment le polyéthylène téréphthalate. Les matériaux polymériques
10 peuvent être du type non thermoplastique, comme par exemple les polyamides aromatiques, notamment l'aramide, et la cellulose, naturelle comme artificielle, notamment la rayonne.

Dans un arrangement particulier, ledit élément de renfort comprend une surface métallique.

- 15 La surface métallique de l'élément de renfort constitue au moins une partie, et préférentiellement la totalité de la surface dudit élément et est destinée à entrer directement au contact de la composition selon l'invention. De préférence, l'élément de renfort est métallique, c'est-à-dire constitué d'un matériau métallique.
- 20 La composition selon l'invention enrobe au moins une partie de l'élément de renfort, préférentiellement la totalité dudit élément.

- Selon une première variante de l'invention, la surface métallique de l'élément de renfort est faite d'un matériau différent du restant de l'élément de renfort. Autrement dit, l'élément de
25 renfort est fait d'un matériau qui est au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par une couche métallique qui constitue la surface métallique. Le matériau au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par la surface métallique est de nature métallique ou non métallique, de préférence métallique.

- 30 Selon une deuxième variante de l'invention, l'élément de renfort est fait d'un même matériau, auquel cas l'élément de renfort est fait d'un métal qui est identique au métal de la surface métallique.

- Selon un mode de réalisation de l'invention, la surface métallique comprend un métal choisi
35 dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux. Les alliages peuvent être par exemple des alliages binaires ou ternaires, comme l'acier, le bronze et le laiton. De préférence, la surface

métallique comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, l'étain, le zinc et un alliage comportant au moins un de ces métaux. De manière plus préférentielle, la surface métallique comprend un métal choisi dans le groupe constitué par l'acier, le laiton (alliage Cu-Zn), le zinc et le bronze (alliage Cu-Sn), et de manière encore plus préférée dans le

5 groupe constitué par le laiton et l'acier. De manière très préférée, la surface métallique est en laiton.

Certains métaux étant sujets à l'oxydation au contact de l'air ambiant, le métal peut être en partie oxydé.

10

Lorsque la surface métallique est en acier, l'acier est préférentiellement un acier au carbone ou un acier inoxydable. Lorsque l'acier est un acier au carbone, sa teneur en carbone est de préférence comprise entre 0.01% et 1.2% ou entre 0.05% et 1.2%, ou bien encore entre 0.2% et 1.2%, notamment entre 0.4% et 1.1%. Lorsque l'acier est inoxydable, il comporte de préférence

15 au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer.

Selon un mode de réalisation préféré, le composite est un produit renforcé qui comprend plusieurs éléments de renforcement tels que définis ci-dessus et une gomme de calandrage dans laquelle sont noyés les éléments de renforcement, la gomme de calandrage consistant en

20 la composition de caoutchouc selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, les éléments de renforcement sont agencés généralement côte à côte selon une direction principale. Pour une application envisagée dans le pneumatique, le composite peut donc constituer une armature de renforcement pour pneumatique.

25 Le composite conforme à l'invention peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Le composite est cuit après mise en contact du ou des éléments de renfort avec la composition de caoutchouc selon l'invention.

30 Le composite peut être fabriqué par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

- Réaliser deux couches de la composition selon l'invention,
- Prendre le ou les éléments de renfort en sandwich dans les deux couches en le(s) déposant entre les deux couches,
- Le cas échéant cuire le composite.

Alternativement, le composite peut être fabriqué en déposant l'élément de renfort sur une portion d'une couche, la couche est alors repliée sur elle-même pour couvrir l'élément de renfort qui est ainsi pris en sandwich sur toute sa longueur ou une partie de sa longueur.

- 5 La réalisation des couches peut se faire par calandrage. Au cours de la cuisson du composite, la composition de caoutchouc est réticulée.

Lorsque le composite est destiné à être utilisé en tant qu'armature de renforcement dans un pneumatique, la cuisson du composite a lieu généralement lors de la cuisson de l'enveloppe du
10 pneumatique.

Article fini ou semi-fini et pneumatique

L'invention a également pour objet un article fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'invention. L'article fini ou semi-fini peut être tout article comprenant une composition
15 de caoutchouc. On peut citer par exemple et de manière non limitative les ballons, bandes transporteuses, semelles de chaussures, enveloppes pneumatiques ou non pneumatiques.

Le pneumatique, autre objet de l'invention, a pour caractéristique essentielle de comprendre la composition ou le composite conforme à l'invention. Le pneumatique peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Généralement, au cours de la fabrication du pneumatique, la composition ou le composite est déposé à l'état cru (c'est-à-dire avant réticulation de la composition de caoutchouc) dans la structure du pneumatique avant l'étape de cuisson du
20 pneumatique.

25

L'invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd », c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-
30 route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, et autres.

Il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique.
- 35 Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de

sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes des pneumatiques.

- Aussi, l'invention concerne également un pneumatique comprenant une couche interne comportant une composition ou un composite selon la présente invention. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

Exemples

Méthodes de mesures

- Essais de traction

- Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction ont été effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

- On a mesuré en seconde élongation (c'est-à-dire après accommodation) le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement et à 100% d'allongement, respectivement notés MA_{10} et MA_{100} . Toutes ces mesures sont réalisées sur des éprouvettes cuites (ou réticulées).

Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100, indique que la composition de l'exemple considéré présente une plus forte rigidité que le témoin.

5 - ***Évaluation de la résistance au roulement***

La résistance au roulement induite par la composition testée est estimée par la mesure des pertes d'énergie par mesure, à une température de 60°C, de l'énergie restituée au sixième rebond d'un échantillon auquel on a imposé une énergie initiale, telle que décrite dans la norme DIN 53-512 d'avril 2000. Cette mesure est notée P60 et calculée comme suit :

10 $P60(\%) = 100 \times (E0 - E1) / E0$, où E0 représente l'énergie initiale et E1 l'énergie restituée. Plus cette valeur est faible, et moins l'échantillon testé présente de pertes hystérétiques. Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport au témoin, une valeur inférieure à 100 correspondant à une perte d'énergie inférieure.

15 ***Préparation des compositions de caoutchouc***

On procède pour préparer les différentes compositions de caoutchouc, de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement le polymère fonctionnalisé puis tous les autres constituants du mélange en dehors du ou des composés polyphénoliques. On conduit alors un travail thermomécanique en une étape jusqu'à atteindre

20 une température maximale de « tombée » de 150°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on incorpore le ou les composés polyphénoliques et on le refroidit sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout.

25 Les compositions préparées sont présentées dans le tableau 1.

Préparation des éprouvettes

Les compositions de caoutchouc ainsi préparées sont utilisées pour confectionner un composite sous la forme d'une éprouvette selon le protocole suivant :

30

On confectionne un bloc de caoutchouc constitué de deux plaques, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson. Les deux plaques du bloc consistent en la même composition de caoutchouc. Lors de la confection du bloc, des renforts métalliques sont emprisonnés entre les deux plaques à l'état cru, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une

35 extrémité du renfort métallique de longueur suffisante pour la traction ultérieure. Le bloc comportant les renforts métalliques est alors placé dans un moule adapté aux conditions de tests visées et laissées à l'initiative de l'homme de l'art ; à titre d'exemple, dans le cas présent,

la cuisson du bloc est réalisée à 170°C pendant un temps variant de 50 min à 100 min selon la composition sous pression de 5.5 tonnes.

Chaque renfort métallique est constitué de 2 fils d'acier à 0,7% de carbone, de 30/100^e
5 millimètres de diamètre retordus ensemble, le revêtement en laiton comprend 63% de cuivre.

Test d'adhésion

À l'issue de la cuisson, l'éprouvette ainsi constituée du bloc réticulé et des renforts métalliques est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de
10 tester chaque tronçon isolément, à une vitesse et une température données selon la méthode décrite dans la norme ASTM D 2229-02 (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et température ambiante).

On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachement pour arracher
15 les tronçons de l'éprouvette.

Les résultats sont exprimés en base 100 par rapport à une éprouvette témoin qui contient des renforts métalliques de nature identique à l'éprouvette testée et qui contient la composition de caoutchouc « T1 » présentée dans le Tableau 1.

20

Une valeur supérieure à celle de l'éprouvette témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une force d'arrachement supérieure à celle de l'éprouvette témoin.

25 L'éprouvette T0 ne comprend ni système de réticulation, ni composé polyphénolique. Aucune réticulation n'est observée et par conséquent aucune des propriétés sur éprouvette cuite n'est mesurable. L'éprouvette T1 comprend un système de réticulation usuel pour une composition de caoutchouc naturel époxydé.

30 On constate que les compositions selon l'invention présentent des propriétés à cuit de rigidité et de pertes hystérétiques montrant qu'elles ont été réticulées. Les compositions selon l'invention montrent également de bonnes propriétés d'adhésion.

[Tableau 1]

	<i>T0</i>	<i>T1</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>
<i>ENR (1)</i>	100	100	100	100	100
<i>Noir de Carbone (2)</i>	50	50	50	50	50

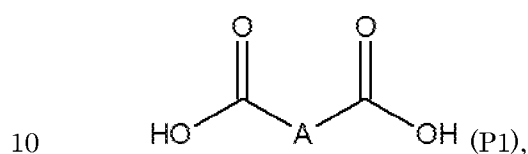
	<i>T0</i>	<i>T1</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>
<i>6PPD (3)</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<i>Acide tannique (4)</i>	0	0	5	8	5
<i>Terephthalaldéhyde (5)</i>	0	0	0	0	5
<i>Acide dodécanedioïque (5)</i>	0	1,5	0	0	0
<i>Imidazole BMI (6)</i>	0	2,2	0	0	0
<i>Résultats</i>					
<i>MA₁₀</i>	-	100	116	139	113
<i>MA₁₀₀</i>	-	100	89	124	74
<i>P60</i>	-	100	153	126	187
<i>Force d'arrachement maximale</i>	-	100	744	928	936

Toutes les compositions sont données en pce ; - : non mesurable ; n.m. : non mesuré

- (1) Caoutchouc Naturel Epoxydé, « ENR-25 », de la société Guthrie Polymer
- (2) N326
- (3) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- 5 (4) CAS = 1401-55-4 de la société Sigma-Aldrich
- (5) Fourni par la société Sigma-Aldrich
- (6) 1-benzyl-2-methylimidazole, CAS=13750-62-4 fourni par la société Sigma-Aldrich

REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère fonctionnalisé comprenant
 5 des groupes fonctionnels polaires, une charge renforçante, et un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux, ladite composition de caoutchouc ne comprenant pas simultanément un alkyl-imidazole et un polyacide carboxylique de formule générale (P1) :



A représentant une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

- 15 2. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle la masse molaire dudit composé polyphénolique est supérieure à 600 g/mol, préférentiellement supérieure à 800 g/mol, de manière préférée supérieure à 1000 g/mol et de manière très préférée supérieure à 1200 g/mol.
- 20 3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la masse molaire du composé polyphénolique est inférieure à 3000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol.
- 25 4. Composition de caoutchouc selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, de préférence parmi les esters d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.
- 30 5. Composition de caoutchouc selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10, et de préférence de 5 à 10 unités galloyles.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl glucoses, les pentagalloyl

glucoses et les décagalloyl glucoses, de préférence choisi parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose, et l'acide tannique.

- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent au moins un atome choisi parmi les halogènes, l'oxygène, et l'azote.
- 10 8. Composition selon la revendication précédente dans laquelle les groupes fonctionnels polaires de l'élastomère fonctionnalisé comprennent au moins un groupe choisi parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, imine et époxyde, de préférence choisi parmi les groupes aldimine primaire, aldéhyde et époxyde, préférentiellement époxyde.
- 15 9. Composite à base d'au moins un élément de renfort et d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 10 10. Composite selon la revendication précédente dans lequel l'élément de renfort comprend une surface métallique.
- 20 11. Article fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou un composite selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10.
12. Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou un composite selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053018**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B60C 1/00(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08K 5/13**(2006.01)i; **C08K 5/00**(2006.01)i; **C08K 5/07**(2006.01)i;
C08K 5/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; 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, 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	KR 20140126489 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 31 October 2014 (2014-10-31) paragraphs [0021] - [0024], [0076] examples claim 1	1-12
X	JP 2000160479 A (TORAY INDUSTRIES) 13 June 2000 (2000-06-13) example 1	1-12
A	WO 2017081388 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 18 May 2017 (2017-05-18) page 2, lines 25-27 examples	1-12



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

20 February 2020

Date of mailing of the international search report

28 February 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Behm, Sonja

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053018

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	20140126489	A	31 October 2014	NONE			
JP	2000160479	A	13 June 2000	NONE			
WO	2017081388	A1	18 May 2017	CN	108137716	A	08 June 2018
				EP	3374403	A1	19 September 2018
				FR	3043680	A1	19 May 2017
				JP	2018535299	A	29 November 2018
				US	2018371141	A1	27 December 2018
				WO	2017081388	A1	18 May 2017

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053018

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K3/04 C08K5/13 C08K5/00 C08K5/07 C08K5/18 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, 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	KR 2014 0126489 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31) alinéas [0021] - [0024], [0076] exemples revendication 1 -----	1-12
X	JP 2000 160479 A (TORAY INDUSTRIES) 13 juin 2000 (2000-06-13) exemple 1 -----	1-12
A	WO 2017/081388 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 18 mai 2017 (2017-05-18) page 2, lignes 25-27 exemples -----	1-12
☐ 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 20 février 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/02/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Behm, Sonja

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053018

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 20140126489 A	31-10-2014	AUCUN	
JP 2000160479 A	13-06-2000	AUCUN	
WO 2017081388 A1	18-05-2017	CN 108137716 A EP 3374403 A1 FR 3043680 A1 JP 2018535299 A US 2018371141 A1 WO 2017081388 A1	08-06-2018 19-09-2018 19-05-2017 29-11-2018 27-12-2018 18-05-2017