

(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
8 juin 2017 (08.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/093679 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) **C08K 3/04** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053174

(22) Date de dépôt international :
1 décembre 2016 (01.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1561678 1 décembre 2015 (01.12.2015) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12, cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **GRANET, Françoise**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux -, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **FAVROT, Jean-Michel**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux -, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **REGIMBEAU**; 139, rue Vendôme, 69477 Lyon Cedex 06 (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, JP, KE, KG, 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 MADE FROM NATURAL RUBBER HAVING A BIMODAL DISTRIBUTION OF MOLECULAR MASS, AS DETERMINED BY SEC-MALS, PREPARATION METHOD AND TYRE COMPONENT

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC À BASE DE CAOUTCHOUC NATUREL AYANT UNE DISTRIBUTION DE MASSE MOLÉCULAIRE, VUE EN SEC-MALS, BIMODALE, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET COMPOSANT DE PNEUMATIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a rubber composition made from at least: an elastomer matrix comprising natural rubber; a reinforcing filler; and a cross-linking system; characterised in that said natural rubber comprises at least 90% by weight, with respect to the total weight of the natural rubber, of a natural rubber having a bimodal molecular mass distribution, as determined by SEC-MALS. The invention also relates to a method for preparing such a composition, a tyre component comprising same and a tyre comprising said component.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins: —une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel, —une charge renforçante, —un système de réticulation, caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel comprend au moins 90% en poids, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale. Elle concerne également un procédé de préparation d'une telle composition, un composant de pneumatique la comprenant et un pneumatique comprenant ce composant.



WO 2017/093679 A1

Composition de caoutchouc à base de caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale, procédé de préparation et composant de pneumatique

5 La présente invention concerne des compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire bimodale.

 Le caoutchouc naturel est un élastomère très largement utilisé dans le domaine du pneumatique en raison de ses propriétés remarquables. Par exemple, il est utilisé dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de semi-finis pour les véhicules
10 transportant de lourdes charges, en raison du compromis de performance qu'il peut apporter au pneumatique.

 Le caoutchouc naturel utilisé comme élastomère dans les compositions de caoutchouc provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex de caoutchouc naturel, extraite de l'*Hevea brasiliensis*.

15

 La masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires jouent un rôle important dans les propriétés en mélanges des polymères. Des techniques communément connues telle que la GPC (gel permeation chromatography) ou SEC (size exclusion chromatography) qui permet la séparation des chaînes du polymère selon leur taille sont
20 utilisées pour étudier la structure macromoléculaire des polymères.

 Subramaniam [1972] (1) a été le premier à étudier la distribution de masse moléculaire (DMM) de latex de caoutchouc naturel (NR) frais en SEC. La DMM du NR, vue au travers de la chromatographie est décrite comme étant soit unimodale, présence d'une population de chaînes macromoléculaires, soit bimodale présence de 2 populations de chaînes
25 macromoléculaires.

 Subramaniam [1993] (2) a distingué trois types de distribution :

Type 1: distribution bimodale distincte avec un pic dans la région des bas poids moléculaires dont la hauteur est sensiblement égale ou légèrement moindre à la hauteur du pic dans la région des hauts poids moléculaires.

30 Type 2: distribution bimodale distincte avec un pic dans la région des bas poids moléculaires dont la hauteur est au moins deux fois plus petite à la hauteur du pic dans la région des hauts poids moléculaires.

Type 3: distribution unimodale

L'étude de la distribution de masse moléculaire de caoutchouc naturel de RSS (Ribbed Smoked Sheet) de différentes variétés confirme une distinction de la distribution de masse moléculaire.

Liengprayon (2008)(3) montre que les variétés RRIM600, GT1 et BPM24 présentent
5 une distribution de masse moléculaire bimodale alors que la variété PB235 montre une distribution unimodale.

Le polyisoprène naturel, encore appelé caoutchouc naturel, est obtenu à partir de latex issu de la saignée d'hévéa. La coagulation du latex peut être une coagulation dite
« naturelle » (coagulation du latex dans la tasse de saignée principalement due à l'activité
10 microbienne naturellement présente) ou une coagulation dite « artificielle », par exemple « chimique » par ajout d'acide ou de sels.

En caoutchouterie, en particulier pour la préparation de pneumatiques, le caoutchouc naturel utilisé est issu d'un mélange de plusieurs latex coagulés, provenant de plusieurs
15 parcelles d'arbres, sans spécification de leur profil ni de leur distribution de masses moléculaires.

De manière surprenante, on a montré que l'utilisation d'un caoutchouc naturel présentant une distribution de masse moléculaire bimodale vue en SEC- MALS (Steric
20 Exclusion Chromatography - Multiangle Light Scattering Detector) permet d'obtenir un meilleur comportement à cru (redressement de la Courbe Force Allongement (CFA) à cru) sans pénalisation du niveau d'hystérèse et de rigidité.

Le fort redressement à cru (augmentation de la contrainte aux forts allongements) peut se traduire par un potentiel de cristallisation sous tension plus fort et donc une amélioration
25 de la performance du mélange dans les postes tels que les nappes carcasses (tenue ou maintien de l'écart des fils par exemple).

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
- 30 – une charge renforçante,
- un système de réticulation,

caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel comprend au moins 90% en poids par rapport au poids total de caoutchouc naturel, d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale, avantageusement de 90% en poids à
35 100% en poids, plus avantageusement 100% en poids.

La composition de caoutchouc comprend avantageusement entre 30 et 100 pce de charge renforçante. La charge renforçante est avantageusement du noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un coupage de ces charges.

Avantageusement, le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge
5 renforçante.

Lorsqu'elle contient une charge inorganique renforçante, la composition de caoutchouc comprend également un agent de couplage.

En particulier, la charge renforçante est une charge inorganique renforçante, en particulier une silice.

10 En particulier, la charge renforçante est du noir de carbone.

La matrice élastomérique peut comprendre un autre élastomère diénique. Avantageusement, la matrice élastomérique comprend plus de 50 pce de caoutchouc naturel, plus avantageusement 100 pce.

15

Avantageusement, le caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale, n'a pas subi d'étape de plastification préalable à son incorporation dans la composition de caoutchouc. Par plastification, on entend une étape de procédé visant à abaisser la viscosité du caoutchouc naturel au moyen d'un travail
20 mécanique.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 25 – incorporer à la matrice élastomérique, au cours d'une première étape dite non productive, la charge renforçante, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- 30 – incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C

L'invention a également pour objet un composant de pneumatique comprenant une
35 composition selon l'invention, avantageusement comprenant en outre des éléments de

renforcement filaire. Ledit composant est avantageusement choisi parmi la nappe carcasse et les nappes de sommet.

5 L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant un composant selon l'invention.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation de caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale, en tant qu'élastomère majoritaire en poids, à plus de 60 pce, dans une composition de caoutchouc pour en améliorer les propriétés à cru. Une telle composition de caoutchouc est particulièrement adaptée pour être utilisée dans un composant de pneumatique comprenant ladite composition de caoutchouc et des éléments de renforcement filaire.

DESCRIPTION DES FIGURES

- 15 Figure 1) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du caoutchouc naturel de RRIM600
Figure 2) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du latex PB235
Figure 3) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait fin, obtenu lors de la
20 chromatographie SEC-MALS du latex GT1
Figure 4) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du latex PB217
Figure 5) : dérivée première du signal de l'indice de réfraction (trait discontinu), obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS du latex CDC429

25

I – MESURES ET TESTS UTILISES

A) chromatographie SEC-MALS

30 Les échantillons de caoutchouc naturel ont été mis en solution dans un solvant (THF) pendant 7 jours à 30 °C à une concentration de 2mg/mL. La partie soluble, après passage sur tamis de 1µm, a été injectée dans des colonnes de la SEC MALS (Steric Exclusion Chromatography + Multiangle Light Scattering Detector) selon le protocole décrit par Kim (2009)³ (Kim, Chandy; Sainte-Beuve, Jérôme; Guilbert, Stéphane; Bonfils, Frédéric. Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-

angle light scattering detector (SEC-MALS. European Polymer Journal vol. 45 issue 8 August, 2009. p. 2249-2259).

Le système de détection est double : un détecteur réfractométrique différentiel de concentration et un MALS, un détecteur multiangle de diffusion de la lumière sensible à la variation de l'intensité diffusée selon la taille des objets. Les données brutes des détecteurs sont exportées et sont traitées dans le tableur EXCEL pour le calcul et l'expression graphique de la dérivée première.

B) Mooney (avant cuisson)

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre). Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée

C) Courbe force allongement (avant cuisson)

La courbe de force allongement à cru est réalisée sur une éprouvette, de mélange cru, en forme d'haltère grâce à une machine de traction, L'éprouvette comporte deux extrémités reliées entre elles par une tige d'épaisseur E de 2,5mm, de longueur L 26mm et de largeur W 6mm. L'éprouvette subit une traction simple, à la vitesse de 100 mm/min par déplacement d'un mors d'une machine de traction de dénomination commerciale « INSTRON 4501 » par rapport à un mors fixe de ladite machine, lesdits mors enserrant lesdites extrémités avec une même pression de serrage de 2 bars.

Pour chaque éprouvette, les paramètres suivants sont calculés :

- Déformation relative α (%) = $100 \times D/L$ (D étant le déplacement dudit mors mobile en mm mesuré par le capteur de la machine au cours de chaque essai et L = 26 mm est la longueur initiale de l'éprouvette)
- Contrainte apparente F/S_0 (MPa) qui représente le rapport de la force F (en N) mesurée par le capteur de la machine, sur la section initiale S_0 de l'éprouvette (S_0

= $W.E$ en mm^2 , $W = 6 \text{ mm}$ et $E = 2, 5 \text{ mm}$ l'épaisseur de l'éprouvette avant la traction)

L'expérimentation est réalisée à une température de 23°C et à un taux d'humidité de 50%.

- 5 Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée

10 D) Propriétés dynamiques (après cuisson)

- Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)_{\text{max}}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la
15 fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0.1 % (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte, $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée ($\tan(\delta)_{\text{max}}$). Les valeurs de $\tan(\delta)_{\text{max}}$ données ci-après sont mesurées à 60°C .

- 20 Pour plus de lisibilité les résultats seront indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

25 **II – Description détaillée**

Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins :

- une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
 - une charge renforçante,
 - 30 – un système de réticulation,
- tel que décrit en détail ci-après.

Dans la présente description, 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 allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

5 Par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication des compositions de caoutchouc, des ceintures et des pneumatiques, en particulier au cours de leur vulcanisation.

10 Par ailleurs, le terme « pce » signifie au sens de l'invention, partie en poids pour cent parties d'élastomère total.

Les termes « caoutchouc naturel » recouvrent tout polyisoprène issu d'un latex de caoutchouc naturel, quelle que soit sa macrostructure.

15 Par « caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale », on entend, au sens de l'invention, un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale.

Par « caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire unimodale », on entend, au sens de l'invention, un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, unimodale.

20

II-1. Elastomère diénique

Caoutchouc naturel (NR : Natural Rubber) à distribution de masse moléculaire bimodale

25 L'invention se caractérise par l'utilisation d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire bimodale.

Cette distribution de masse moléculaire est observée par chromatographie SEC-MALS.

30 Afin de discriminer plus facilement les caoutchoucs naturels ayant une distribution de masse moléculaire unimodale ou bimodale, une dérivée première a été appliquée en tout point du signal RI (indice de réfraction) sur un pas de 24 points. La dérivée exacerbe les changements de pentes du signal RI. Ainsi lors d'une évolution linéaire, la dérivée sera constante et lors d'une rupture de pente (changement de population) la dérivée s'inverse.

La présence de plusieurs populations dans la distribution de masse se caractérise par des pics sur le graphique de la dérivée première.

Au sens de la présente invention, un caoutchouc naturel a une distribution de masse moléculaire bimodale lorsque sur le graphique de la dérivée première du signal de l'indice de réfraction, obtenu lors de la chromatographie SEC-MALS, on observe deux pics distincts. Chaque pic comprend une pente ascendante, un sommet et une pente descendante. Sur la figure 1, l'espace entre le début de la pente ascendante et la fin de la pente descendante de chaque pic est signalé par une double-flèche.

Le caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire bimodale peut être issu d'un latex obtenu par coagulation naturelle ou par coagulation chimique, en particulier coagulation acide, par exemple à l'acide acétique.

Le latex peut être, en particulier et de façon non limitative, pourvu que la distribution soit bimodale au sens de l'invention, issu des récoltes des variétés d'*Hevea brasiliensis* suivantes : RRIM600, GT1, CDC429, PR107....

Dans la composition, le caoutchouc naturel comprend au moins 90% en poids, avantageusement de 90% en poids à 100% en poids, avantageusement 100% en poids, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, dudit caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale. Ainsi, la teneur en caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, unimodale est d'au plus 10% en poids.

Selon une variante, la composition comprend un coupage de caoutchoucs naturels selon les ratios massiques suivants :

- 90 à 100 % de caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale ;
 - 0 à 10 % de caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, unimodale ;
- par rapport au poids total de caoutchouc naturel.

En complément avec le caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, ou du coupage de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment, les compositions de l'invention peuvent contenir des élastomères diéniques, avantageusement autres qu'isopréniques, de préférence à titre minoritaire en poids (i.e., pour moins de 50 pce). Le caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, ou le coupage de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment, représente plus préférentiellement 60 à 100% en poids du total d'élastomères diéniques, soit 60 à 100 pce (pce = parties en poids pour cent parties d'élastomère).

Le caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, ou le coupage de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment, est préférentiellement utilisé seul, c'est-à-dire sans coupage avec un autre élastomère diénique ou polymère.

5 Autre élastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Dans le présent cadre, cet autre élastomère n'est pas un caoutchouc naturel.

Les élastomères diéniques, de manière connue, peuvent être classés en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Par élastomère diénique "essentiellement insaturé", on entend 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, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans cette définition et peuvent être qualifiés au contraire d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

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

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

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

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

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

5 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

10 Plus préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères de butadiène, les différents copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), que ces derniers soient préparés par polymérisation en émulsion (ESBR) comme en solution (SSBR), les copolymères d'isoprène-
15 butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Parmi les polybutadiènes, conviennent en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4
20 supérieure à 80%. Parmi les polyisoprènes de synthèse, conviennent en particulier les cis-1,4- polyisoprènes, de préférence ceux ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%. Parmi les copolymères de butadiène ou d'isoprène, on entend en particulier les copolymères obtenus par copolymérisation d'au moins l'un de ces deux monomères avec un ou plusieurs composés vinyle-aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone. A titre de
25 composés vinyle-aromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, meta-, paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène. Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% d'unités diéniques et entre 1% et 80% d'unités vinyle-aromatique.

30

On peut utiliser un élastomère isoprénique autre que le caoutchouc naturel, c'est-à-dire un homopolymère ou copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères
35 d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle -

IIIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Le polyisoprène de synthèse est de préférence du type cis-1,4. Parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

5

A titre d'élastomères diéniques autres qu'isopréniques, on citera notamment tout élastomère diénique du type insaturé choisi en particulier dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), en particulier les polybutadiènes cis-1,4 ou 1,2-syndiotactique et ceux ayant une teneur (% molaire) en unités- 1,2 comprise entre 4% et 80%, et les copolymères de butadiène, notamment les copolymères de styrène-butadiène (SBR), et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40% en poids, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 30% et 80%, les copolymères de styrène-butadiène-isoprène (SBIR), et les mélanges de ces différents élastomères (BR, SBR et SBIR).

15

Les compositions de l'invention peuvent contenir :

- le caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale à titre de seul élastomère diénique, ou
- un coupage de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment à titre de seuls élastomères diéniques, ou
- un mélange d'un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, et d'au moins un autre élastomère diénique, ou
- un mélange d'un coupage de caoutchoucs naturels tel que décrit précédemment, et d'au moins un autre élastomère diénique,

25

le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

30 II.2. Charge renforçante :

La composition de l'invention comporte tout type de charge dite 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 à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge.

5 Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

10 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que
15 disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore
20 appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" 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 bandages 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
25 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 siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice
30 renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300\text{ m}^2/\text{g}$. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices
35 « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et
5 US 6 747 087.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes
10 charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

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
15 d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, 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, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère. A titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone pour pneumatiques tels que décrits par
20 exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The*
25 *Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

30 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale est compris entre 30 et 100 pce. En deçà de 30 pce, le renforcement de la composition de caoutchouc est insuffisant pour apporter un niveau de cohésion ou de résistance à l'usure adéquats du composant caoutchouteux du pneumatique comprenant cette composition. De manière encore plus
35 préférentielle, le taux de charge renforçante totale est d'au moins 40 pce. Au-delà de 100 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le taux de charge renforçante totale est

de préférence dans un domaine allant de 40 à 80 pce, notamment pour un usage dans une nappe carcasse et une nappe de sommet de pneumatique.

5 Le noir de carbone représente avantageusement plus de 50% en masse de la charge renforçante. En particulier, la charge renforçante est avantageusement du noir de carbone (100% en masse).

10 Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

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

20 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures
25 ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

30 A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO
35 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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

5

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

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

II.3. Additifs divers :

- Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus
20 généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou
25 tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

- Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des agents
30 de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, des promoteurs d'adhésion tels que des composés à base de cobalt, des agents plastifiants, préférentiellement non aromatiques ou
35 très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les résines hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30 °C, telles

que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, et les mélanges de tels composés.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base
5 de soufre et d'un accélérateur. On peut utiliser tout composé susceptible d'agir comme
accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, en
particulier ceux choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle
(en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-
dicyclohexyl- 2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle
10 sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI")
et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type
sulfénamide.

A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase
15 non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou
activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés
guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Dans le cas d'une utilisation de la
composition de l'invention en bande de roulement de pneumatique, le taux de soufre est par
exemple compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire entre 0,5 et 5,0 pce.

20 La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée de manière connue en soi dans
des mélangeurs appropriés.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la
25 forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de
caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un produit semi-fini pour pneumatique, tel que bandes
de roulement, nappes ou autres bandes, sous-couches, divers blocs de caoutchouc,
renforcés ou non de renforts textiles ou métalliques, destinés à former une partie de la
structure du pneumatique, tout particulièrement sa bande de roulement.

30 La vulcanisation (ou cuisson) peut ensuite être conduite de manière connue à une
température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression,
pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction
notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la
35 cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

L'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e. avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e. après vulcanisation).

II.4. Fabrication de la composition de caoutchouc :

5 La composition de caoutchouc conforme à l'invention à base d'au moins l'élastomère diénique, une charge renforçante est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de
10 préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

15 Le procédé pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend les étapes suivantes :

- incorporer à la matrice élastomérique, au cours d'une première étape dite non productive, la charge renforçante, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une
20 température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

25

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant caoutchouteux pour la confection du pneumatique.

30

II.5. Utilisation de la composition de caoutchouc :

L'invention a également pour objet un produit semi-fini en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention.

35 L'invention a également pour objet un composant de pneumatique comprenant une composition selon l'invention, avantageusement comprenant en outre des éléments de

renfort, en particulier des éléments de renforcement filaire. Ledit composant est avantageusement choisi parmi la nappe carcasse et les nappes de sommet.

5 Parmi les éléments de renforts, on pourra citer les éléments de renfort textiles, métalliques ou hybrides textile-métal.

Par textile, on entend, de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par
10 exemple, sans que les exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

Ce matériau textile peut consister en un fil ou fibre ou également en un tissu réalisé à partir de fils ou fibres, par exemple d'un tissu tramé avec fils de chaîne et fils de trame, ou
15 encore d'un tissu croisé avec fils croisés.

De préférence, ce matériau textile de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les monofilaments (ou fils unitaires), les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels fils ou fibres, et les mélanges de tels matériaux. Il s'agit plus particulièrement d'un
20 monofilament, d'une fibre multifilamentaire ou d'un retors.

Par fil ou fibre, on entend de manière générale tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être
25 rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. La plus grande dimension de sa section transversale est préférentiellement inférieure à 5 mm, plus préférentiellement inférieur à 3 mm.

Ce fil ou cette fibre peut prendre toute forme connue, il peut s'agir par exemple d'un
30 monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 μm), d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 μm), d'un retors ou câblé textile formé de plusieurs fibres ou monofilaments textiles retordus ou câblés ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils ou fibres tels que par exemple une bande ou

bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câblés regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

Les matériaux textiles peuvent être en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

5

A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, du type thermoplastique comme non thermoplastique.

10

A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastique, on citera par exemple l'aramide (polyamide aromatique) et la cellulose, naturelle comme artificielle, telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

15

A titre d'exemples de matières polymériques du type thermoplastiques, on citera préférentiellement les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

20

Par métallique, on entend par définition un ou des éléments filaires constitués majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. De préférence, le matériau métallique est l'acier, plus

25

L'élément de renfort métallique peut être un monofilament, un câble comprenant plusieurs monofilaments métalliques ou un câble multi-torons comprenant plusieurs câbles alors appelés torons.

30

Dans le cas préféré où l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments métalliques ou plusieurs torons, les monofilaments métalliques ou les torons sont assemblés

par retordage ou par câblage. On rappelle qu'il existe deux techniques possibles d'assemblage:

- soit par retordage : les monofilaments métalliques ou les torons subissent à la fois une torsion collective et une torsion individuelle autour de leur propre axe, ce qui génère un couple de détorsion sur chacun des monofilaments ou torons ;
- soit par câblage: les monofilaments métalliques ou les torons ne subissent qu'une torsion collective et ne subissent pas de torsion individuelle autour de leur propre axe.

De façon optionnelle, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments et est du type gommé in situ, c'est-à-dire que l'élément de renfort est gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même par une gomme de remplissage. De tels éléments filaires métalliques sont connus de l'homme du métier. La composition de la gomme de remplissage peut être identique ou non à la composition de caoutchouc dans laquelle l'élément de renfort est noyé.

Chaque élément de renfort, lorsqu'il est textile, est de préférence revêtu d'une couche d'une composition adhésive ou colle. La colle utilisée est par exemple du type RFL (Résorcinol-Formaldéhyde-Latex) ou par exemple, telle que décrite dans les publications WO2013017421, WO2013017422, WO2013017423 ou encore WO2015007642. Ainsi, la composition de caoutchouc selon l'invention est au contact direct de la composition adhésive. La composition adhésive est interposée entre la composition de caoutchouc selon l'invention et l'élément de renfort.

L'invention a également pour objet un pneumatique dont au moins un de ses éléments constitutifs est un produit semi-fini en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention.

EXEMPLES

30

Dans les exemples qui suivent, le caoutchouc naturel est obtenu après coagulation du latex (coagulation chimique ou naturelle). Les coagulum sont séchés pendant 3h à environ 120°C.

Dans les exemples 1 et 2, on utilise comme témoin de l'invention, une gomme comprenant un caoutchouc naturel ayant une distribution de masses moléculaires unimodale.

Caractérisation des gommes :

5 Les caoutchoucs naturels issus des variétés RRIM600, PB235, GT1, PB217 et CDC429 ont été caractérisés par SEC MALS. Une dérivée première a été appliquée en tout point du signal RI (indice de réfraction) sur un pas de 24 points afin de discriminer la distribution de masse moléculaire. Cette dérivée exacerbe les changements de pentes. Ainsi lors d'une évolution linéaire, la dérivée sera constante et lors d'une rupture de pente (changement de population) la dérivée s'inverse.

On a testé des caoutchoucs naturels (NR) obtenus par coagulation naturelle ou coagulation chimique. Les compositions sont numérotées de la manière suivante (les lettres qui suivent les caractères « C- » indiquent l'origine variétale) :

15	C2	C-PB235 (NR non conforme à l'invention), coagulation naturelle
	C3	C-PB235 (NR non conforme à l'invention), coagulation acide
	C4	C-RRIM600 (NR conforme à l'invention), coagulation naturelle
	C5	C-RRIM600 (NR conforme à l'invention), coagulation acide
20	C6	C-PB217 (NR non conforme à l'invention), coagulation naturelle
	C7	C-PB217 (NR non conforme à l'invention), coagulation acide
	C8	C-GT1 (NR conforme à l'invention), coagulation naturelle
	C9	C-GT1 (NR conforme à l'invention), coagulation acide
	C10	C-CDC429 (NR conforme à l'invention), coagulation acide

25 Les caoutchoucs naturels des compositions C2 à C10 n'ont pas subi d'étape préalable de plastification.

La présence de plusieurs populations dans la distribution de masse se caractérise par des pics sur le graphique de la dérivée.

30 Les résultats indiquent que le RRIM600 (figure 1) présente une distribution de masse moléculaire bimodale alors que le PB235 (figure 2) montre une distribution de masse moléculaire unimodale.

Les résultats indiquent que le GT1 (figure 3) présente une distribution de masse moléculaire bimodale alors que le PB217 (figure 4) montre une distribution de masse moléculaire unimodale.

Les résultats indiquent que le CDC429 (figure 5) présente une distribution de masse
5 moléculaire bimodale.

On utilise comme témoin commercial une gomme plastifiée, C1, comprenant un caoutchouc naturel résultant d'un mélange de plusieurs latex. Ce caoutchouc naturel a préalablement subi une étape de plastification, la plastification consistant en un travail
10 mécanique du matériau permettant une diminution de sa viscosité.

Préparation des compositions :

Les compositions sont données dans le tableau suivant. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties d'élastomère (pce).

15

Composition	C1	C-PB235	C-RRIM600	C-PB217	C-GT1	C-CDC429
NR(1)	100	100	100	100	100	100
Noir de Carbone (2)	48	48	48	48	48	48
6PPD (3)	2	2	2	2	2	2
Paraffine (4)	1	1	1	1	1	1
TMQ (5)	1	1	1	1	1	1
ZnO (6)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
SAD (7)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS (8)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
SOUFRE	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

Tableau 1

(1) caoutchouc naturel de source différente d'une composition à l'autre. Dans la composition C1, le NR a subi une étape de plastification par traitement mécanique.

20

(2) Noir de carbone N234.

(3) 6PPD : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylènediamine: antioxydant.

(4) Paraffine

(5) TMQ :2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline

(6) ZnO : Oxyde de Zinc

(7) SAD : Acide Stéarique

(8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

5

Dans un mélangeur interne, dont la température de cuve initiale est d'environ 80°C, on introduit l'élastomère (NR). Après une minute de mélangeage, l'ensemble des autres composés est introduit.

10 A 115°C et à 135°C, on effectue un coup de pilon afin d'apporter du chaos dans le mélange (améliore l'homogénéité du mélange). Le mélange ainsi obtenu est récupéré à une température de « tombée » de 165°C après une durée totale de mélangeage d'environ cinq minutes.

15 Ce mélange est refroidi sur mélangeur externe à température ambiante. Le système de vulcanisation est incorporé au mélange à l'outil à cylindres. Ces compositions sont ensuite calandrées sous forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) pour la mesure de leurs propriétés.

Exemple 1 : variétés PB235 et RRIM600 : Essais de caractérisation – Résultats

20 Propriétés à cru :

➤ Mooney

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composition	C1	C2	C3	C4	C5
Propriétés à cru (en base 100 p/r Témoin)					
Mooney	100	112	119	100	121

Tableau 2

25

Les mélanges des compositions C2 et C3, contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire unimodale et les mélanges des compositions C4 et C5 contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, conformes à l'invention, ne présentent qu'une légère dégradation de leur niveau de processabilité par rapport au témoin C1.

30

➤ Courbe Force allongement à cru

Composition	C1	C2	C3	C4	C5
Courbe Force Allongement à cru à 23°C (en base 100 p/r Témoin)					
Allongement Rupture moyen	100	105	101	89	100
Contrainte Rupture	100	102	78	118	168
MA300/MA100	100	91	89	125	123

Tableau 3

- 5 Les mélanges des compositions C4 et C5, contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale conforme à l'invention, présentent une forte amélioration de leurs propriétés limites à cru vue au travers de l'augmentation de la contrainte rupture et du rapport MA300/MA100 avec un bon maintien de l'allongement rupture.

10

➤ Propriétés Dynamiques

Composition	C1	C2	C3	C4	C5
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation (en base 100 p/r Témoin)					
Tan(δ)max à 60°C	100	95	100	95	95
G*50% à 60°C	100	95	96	99	103

Tableau 4

- 15 En comparaison avec le témoin C1, les mélanges des compositions C4 et C5, conformes à l'invention, permettent un maintien voire une légère amélioration des propriétés dynamiques, vue au travers d'une diminution d'hystérèse (tan δ max) au cours du balayage en déformation. La rigidité, vue au travers du G*50% est maintenue voire augmentée.

Exemple 2 : variétés PB217 et GT1 : Essais de caractérisation – Résultats

Propriétés à cru :

5

➤ Mooney

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composition	C1	C6	C7	C8	C9
Propriétés à cru (en base 100 p/r Témoin)					
Mooney	100	114	121	105	114

Tableau 5

10

Les mélanges des compositions C6 et C7, contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire unimodale et les mélanges des compositions C8 et C9 contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, conformes à l'invention, ne présentent qu'une légère pénalisation de leur niveau de processabilité par rapport au témoin C1.

15

➤ Courbe Force allongement à cru

Composition	C1	C6	C7	C8	C9
Courbe Force Allongement à cru à 23°C (en base 100 p/r Témoin)					
Allongement rupture moyen	100	100	101	87	100
Contrainte Rupture	100	85	77	113	135
MA300/MA100	100	93	93	118	114

Tableau 6

20

Les mélanges des compositions C8 et C9, contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, conformes à l'invention, présentent une forte amélioration de leurs propriétés limites à cru vue au travers de l'augmentation de la contrainte rupture et du rapport MA300/MA100 avec un bon maintien de l'allongement rupture.

25

➤ Propriétés Dynamiques

Composition	C1	C6	C7	C8	C9
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation (en base 100 p/r Témoin)					
Tan(δ)max (60°C)	100	105	95	100	95
G*50% à 60°C	100	95	96	102	99

Tableau 7

5

En comparaison avec le témoin C1, les mélanges des compositions C8 et C9, conformes à l'invention, permettent un maintien voire une légère amélioration des propriétés dynamiques, vue au travers d'une diminution d'hystérèse (tan δ max) au cours du balayage en déformation. La rigidité, vue au travers du G*50% est maintenue voire augmentée.

10

Exemple 3 : variétés CDC429 : Essais de caractérisation – Résultats

Propriétés à cru :

➤ Mooney

15

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composition	C1	C10
Propriétés à cru (en base 100 p/r Témoin)		
Mooney	100	116

Tableau 8

20

Le mélange de la composition C10 comprenant caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale, conforme à l'invention, ne présente qu'une légère pénalisation de son niveau de processabilité par rapport au témoin.

➤ Courbe Force allongement

Composition	C1	C10
Courbe Force Allongement à cru à 23°C (en base 100 p/r Témoin)		
Allongement rupture moyen	100	96
Contrainte Rupture	100	142
MA300/MA100	100	120

5

Tableau 9

Le mélange de la composition C10, contenant un caoutchouc naturel à distribution de masse moléculaire bimodale conforme à l'invention, présente une forte amélioration de ses propriétés limites à cru vue au travers de l'augmentation de la contrainte rupture et du rapport

10 MA300/MA100 sans dégradation de l'allongement rupture.

➤ Propriétés Dynamiques

Composition	C1	C10
Propriétés dynamiques en fonction de la déformation (en base 100 p/r Témoin)		
Tan(δ)max (60°C)	100	100
G*50% à 60°C	100	104

Tableau 10

15

En comparaison avec le témoin C1, le mélange de la composition C10, conforme à l'invention, permet un maintien des propriétés dynamiques, vue au travers d'une diminution d'hystérèse (tan δ max) au cours du balayage en déformation. La rigidité, vue au travers du

G*50% est augmentée.

20

L'omission de l'étape de plastification permet par ailleurs des gains de productivité.

Bibliographie

- (1) Subramaniam [1972] Gel Permeation Chromatography of Natural Rubber. Rubber Chemistry and Technology. 346-358
- 25 (2) Subramaniam, A. (1993). Characterisation of natural rubber. In "Int Rubb Technol Conf", pp. 18.

(3) Liengprayoon, S. (2008). Characterization of lipid composition of sheet rubber from *Hevea brasiliensis* and relations with its structure and properties, These Kasetsart university & Montpellier Supagro, Montpellier - 206 p

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel,
 - une charge renforçante,
 - un système de réticulation,
- caractérisée en ce que ledit caoutchouc naturel comprend au moins 90% en poids, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, d'un caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le caoutchouc naturel comprend de 90% en poids à 100% en poids, avantageusement 100% en poids, par rapport au poids total de caoutchouc naturel, dudit caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale.
3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 30 et 100 pce de charge renforçante.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un coupage de ces charges.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le noir de carbone représente plus de 50% en masse de la charge renforçante
6. Composition de caoutchouc l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend une charge inorganique renforçante, en particulier une silice, et en ce que la composition comprend un agent de couplage.
7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la charge renforçante est du noir de carbone.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice élastomérique comprend un autre élastomère diénique.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice élastomérique comprend plus de 50 pce de caoutchouc naturel, avantageusement 100 pce.
- 10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le caoutchouc naturel ayant une distribution de masse moléculaire, vue en SEC-MALS, bimodale, n'a pas subi d'étape préalable de plastification.
- 15 11. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- incorporer à la matrice élastomérique, au cours d'une première étape dite non productive, la charge renforçante, ainsi que les autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation en
 - 20 malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110 et 190°C ;
 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite productive un système de réticulation ;
 - 25 – malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C
12. Composant de pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 30 13. Composant de pneumatique selon la revendication 12, comprenant en outre des éléments de renforcement filaire.
14. Composant selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que ledit composant est choisi parmi la nappe carcasse et les nappes de sommet.
- 35 15. Pneumatique comprenant un composant selon l'une quelconque des revendications 12 à 14.

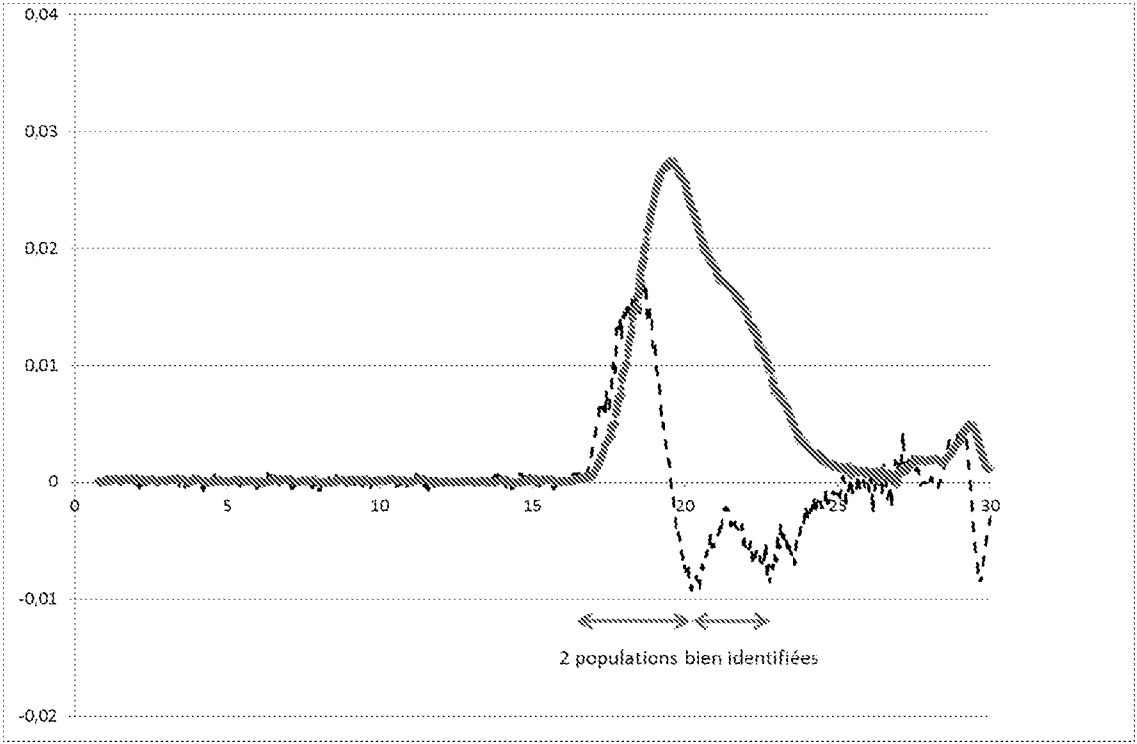


FIGURE 1

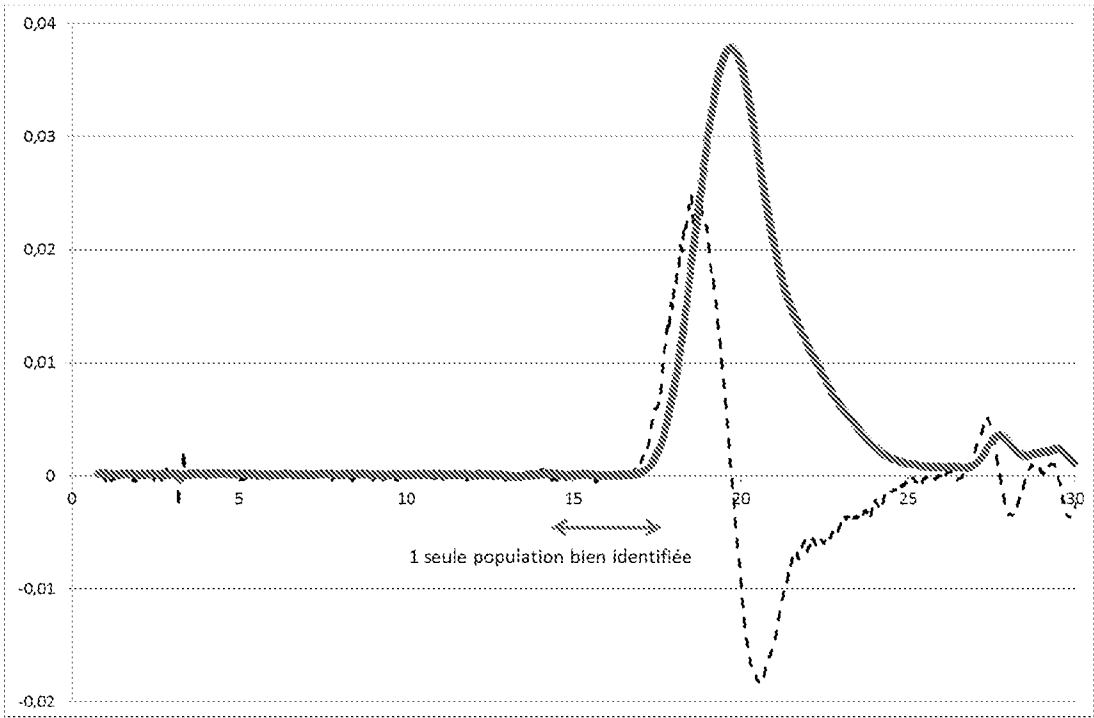


FIGURE 2

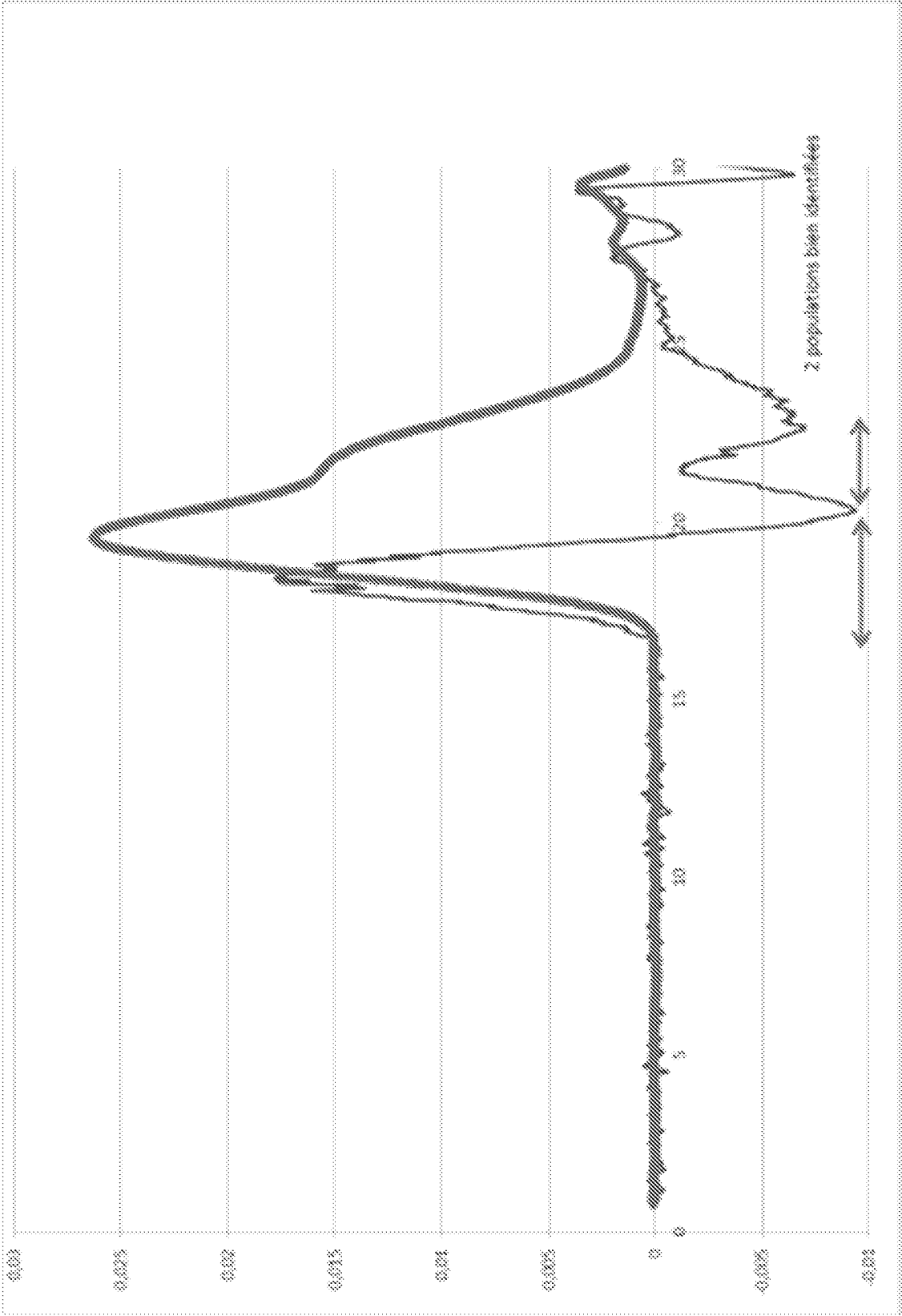


FIGURE 3

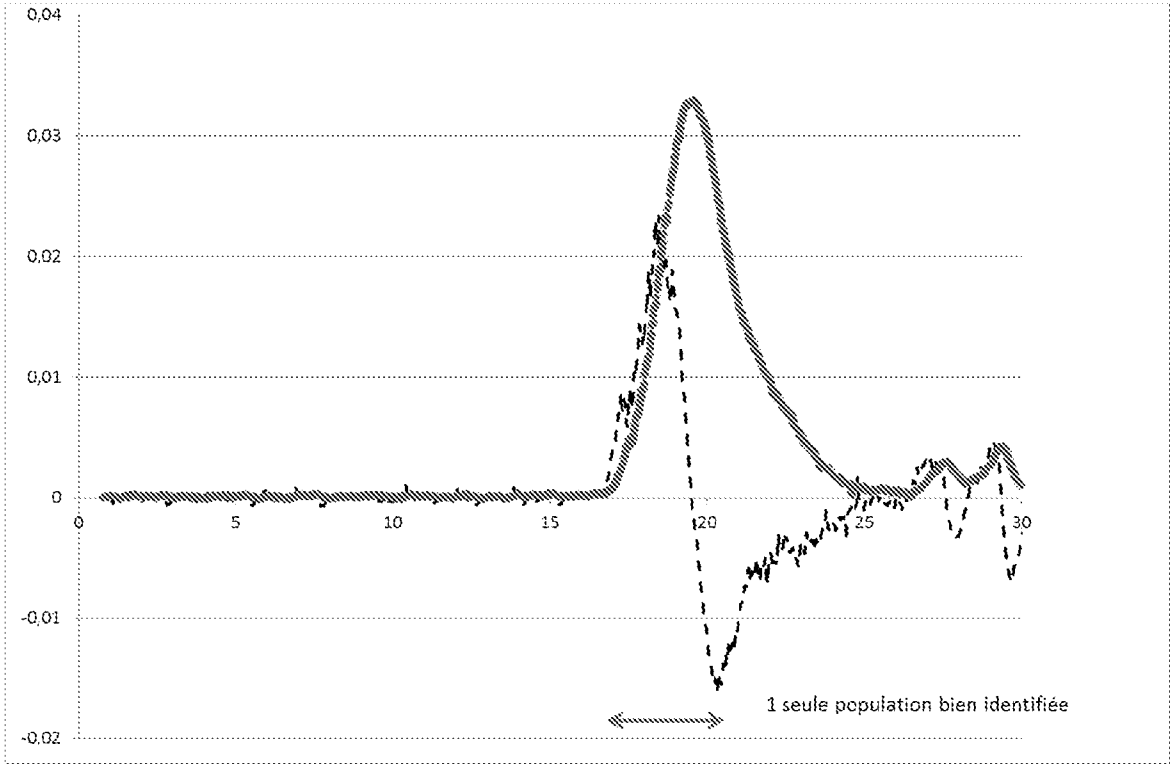


FIGURE 4

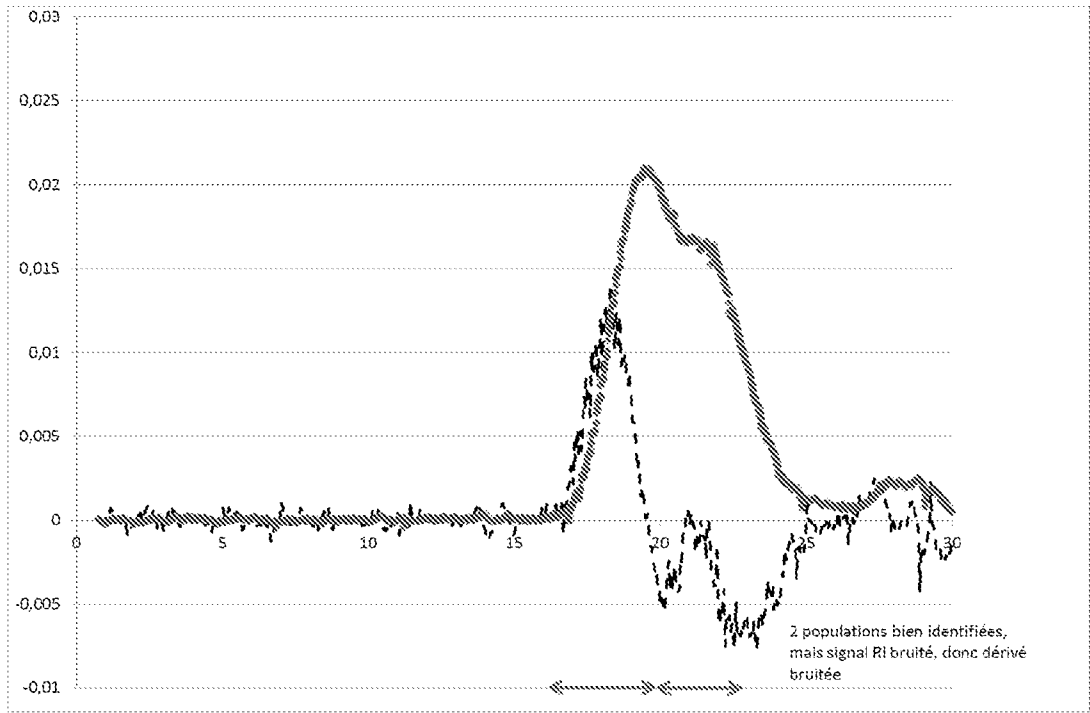


FIGURE 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053174A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08K3/04
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201531 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-225119 XP002760032, & CN 104 356 443 A (SHANDONG YANGGU HUATAI CHEM IND CO LTD) 18 February 2015 (2015-02-18) abstract ----- -/--	1-15



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

17 January 2017

Date of mailing of the international search report

27/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053174

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 201505 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-048706 XP002760033, & CN 104 140 484 A (BEIJING RES INST CHEM IND CHINA PETRO) 12 November 2014 (2014-11-12) abstract -----	1-15
A	US 2013/317176 A1 (LIANG AIMIN [CN] ET AL) 28 November 2013 (2013-11-28) the whole document -----	1-15
A	CHANDY KIM ET AL: "Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS)", EUROPEAN POLYMER JOURNAL., vol. 45, no. 8, 1 August 2009 (2009-08-01) , pages 2249-2259, XP055289292, GB ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.05.015 the whole document -----	1-15
A	WO 2013/092096 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CLADIERE JULIEN [FR]; VA) 27 June 2013 (2013-06-27) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 104356443	A	18-02-2015	NONE	

CN 104140484	A	12-11-2014	NONE	

US 2013317176	A1	28-11-2013	CN 103450378 A	18-12-2013
			DE 102013209929 A1	28-11-2013
			FR 2990946 A1	29-11-2013
			KR 20130133143 A	06-12-2013
			US 2013317176 A1	28-11-2013

WO 2013092096	A1	27-06-2013	EP 2794669 A1	29-10-2014
			FR 2984904 A1	28-06-2013
			US 2014350138 A1	27-11-2014
			WO 2013092096 A1	27-06-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053174

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08K3/04
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B60C C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 201531 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-225119 XP002760032, & CN 104 356 443 A (SHANDONG YANGGU HUATAI CHEM IND CO LTD) 18 février 2015 (2015-02-18) abrégé ----- -/--	1-15



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

17 janvier 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/01/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Höfler, Thomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 201505 Thomson Scientific, London, GB; AN 2015-048706 XP002760033, & CN 104 140 484 A (BEIJING RES INST CHEM IND CHINA PETRO) 12 novembre 2014 (2014-11-12) abrégé -----	1-15
A	US 2013/317176 A1 (LIANG AIMIN [CN] ET AL) 28 novembre 2013 (2013-11-28) le document en entier -----	1-15
A	CHANDY KIM ET AL: "Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS)", EUROPEAN POLYMER JOURNAL., vol. 45, no. 8, 1 août 2009 (2009-08-01), pages 2249-2259, XP055289292, GB ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.05.015 le document en entier -----	1-15
A	WO 2013/092096 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CLADIERE JULIEN [FR]; VA) 27 juin 2013 (2013-06-27) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053174

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 104356443	A	18-02-2015	AUCUN	
CN 104140484	A	12-11-2014	AUCUN	
US 2013317176	A1	28-11-2013	CN 103450378 A	18-12-2013
			DE 102013209929 A1	28-11-2013
			FR 2990946 A1	29-11-2013
			KR 20130133143 A	06-12-2013
			US 2013317176 A1	28-11-2013
WO 2013092096	A1	27-06-2013	EP 2794669 A1	29-10-2014
			FR 2984904 A1	28-06-2013
			US 2014350138 A1	27-11-2014
			WO 2013092096 A1	27-06-2013