



(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/081557

(22) Date de dépôt international :
16 décembre 2016 (16.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562723 18 décembre 2015 (18.12.2015) 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). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/—]; 3 rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : DE GAUDEMARIS, Benoit; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). VEYLAND, Anne; MANUFACTURE

FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). BERRIOT, Julien; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). HEUX, Laurent; 49, Chemin du Buisson, 38410 Saint-Martin d'Uriage (FR). BOISSEAU, Sonia; 65, rue Roger Dumarais, 38430 Moirans (FR).

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carnes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING GRAFTED CELLULOSE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT DE LA CELLULOSE GREFFÉE

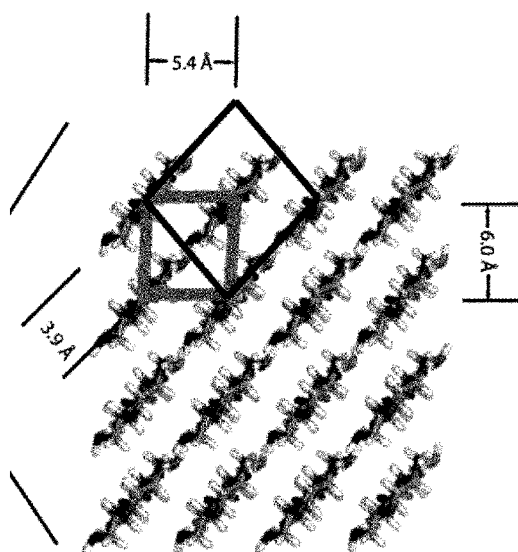


Figure 1

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition made up of at least one diene elastomer and at least one reinforcing filler including cellulose made of microfibrils or nanocrystals, chemically modified by grafting, onto said cellulose, molecules of a coupling agent capable of binding said cellulose to the diene elastomer, said molecules comprising at least one function A and one function B, such that: A is a functional group (function "A") capable of bonding chemically to the cellulose, and comprises at least one heteroatom selected from oxygen, phosphorus, the halogens, nitrogen and sulphur; B is a functional group (function "B") capable of bonding physically and/or chemically to the diene elastomer; the functions A and B being connected by an at least divalent group X; said grafted cellulose having been lyophilised after grafting.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique et d'au moins une charge renforçante comprenant de la cellulose formée de microfibrilles ou de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage capable de la lier à l'élastomère diénique, ces molécules comportant au moins une fonction A et une fonction B telles que : - A représente un groupe fonctionnel (fonction

[Suite sur la page suivante]



(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), eurasién (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))

« A ») capable de se lier chimiquement à la cellulose, et qui comporte au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le phosphore, les halogènes, l'azote et le soufre, - B représente un groupe fonctionnel (fonction « B ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique; les fonctions A et B étant reliées par un groupe X au moins divalent; ladite cellulose greffée ayant été lyophilisée après greffage.

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT DE LA CELLULOSE GREFFEE

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

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

De manière connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes. Cependant, depuis
que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues
20 une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance
au roulement réduite sans pénalisation de leur résistance à l'usure, d'où l'intérêt constant
pour de nouvelles charges renforçantes.

De plus, on cherche également à utiliser des matières naturelles, écologiquement
25 avantageuses. Ainsi certains documents se sont donc intéressés à l'utilisation de fibres
naturelles telles que les fibres de cellulose pour des compositions de caoutchouc
destinées au pneumatique.

On notera qu'à l'état natif la cellulose se présente sous forme de microfibrilles très
30 allongées de diamètre nanométrique, souvent organisées en fibres. On peut trouver cette
cellulose dans les plantes supérieures, mais également dans certaines algues, certains
champignons, bactéries, amibes et même certains animaux marins.

On entend par « microfibrilles », ces éléments extrêmement longs et fins constitués de
chaînes macromoléculaires de cellulose alignées dans le sens de la fibre extraits de la
35 structure native. Les microfibrilles sont en forme de filaments très allongés de longueur
indéfinie et constitués d'une alternance de zone cristallines et de zones amorphes.

On entend par « nanocristaux de cellulose » ou « whiskers », des cristaux anisotropes de
longueurs finies et de diamètre nanométrique obtenus par hydrolyse des parties amorphes
des microfibrilles et constitués de chaînes macromoléculaires de cellulose orientées dans
40 le sens de la fibre.

Cependant, pour des raisons de forte polarité, ces particules de cellulose ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquence néfaste de limiter la dispersion de la charge et donc les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge/élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage, étaient effectivement obtenues ; ces interactions tendent d'autre part à augmenter la consistance à l'état cru des compositions caoutchouteuses et donc à rendre leur mise en œuvre ("processability") plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Pour "coupler" cette charge renforçante à l'élastomère diénique, c'est-à-dire assurer la liaison entre ladite charge et l'élastomère, il est donc nécessaire d'utiliser un agent de couplage (ou agent de liaison) ou de modifier la surface de cette charge afin d'assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge (surface de ses particules) et l'élastomère diénique.

Ainsi le document JP2009191198 décrit une composition de caoutchouc comprenant des nanofibres de cellulose obtenue par mélangeage liquide dans un milieu aqueux de l'élastomère et des fibres de cellulose en présence d'un agent de couplage de type silane pour améliorer l'adhésion des fibres et de l'élastomère.

Le document EP2072574 décrit quant à lui l'utilisation de microfibrilles de cellulose modifiée chimiquement par une réaction d'acétylation, d'estérification alkyle, d'estérification complexe, de keto-estérification, de carbamation alkyle ou de carbamation aryle, en tant que charge renforçante dans une composition de caoutchouc.

Les procédés de mise en œuvre et de modification de la cellulose sont limités par la nature polaire et hydrophile de sa surface, qui conduit à l'obtention d'interactions fortes entre les surfaces du substrat, et avec des solvants polaires et protiques. Ainsi, lors du séchage évaporatif d'une suspension de cellulose, la forme sèche obtenue est agrégée et présente une faible surface spécifique limitant son caractère renforçant. L'alternative généralement employée consiste à réaliser un prémélange ou masterbatch de la charge et de la matrice en suspension, en employant par exemple un latex dans l'eau. Cependant, la modification chimique de la cellulose dans le milieu aqueux est limitée en raison de la faible réactivité du substrat et du caractère fortement protique de l'eau. Il est alors possible d'employer des solvants organiques afin de permettre cette modification. Toutefois, la cellulose a une forte tendance à s'agréger de manière plus ou moins irréversible selon la polarité du solvant employé. De plus, ces milieux posent des problèmes de toxicité et ne sont pas respectueux de l'environnement.

La demanderesse a découvert que la cellulose formée de microfibrilles ou de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage, pouvait jouer le rôle de charge renforçante d'une composition de caoutchouc, c'est à dire capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc diénique destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone ou de silice de grade pneumatique., et en particulier la cellulose sous forme d'un aérogel ou d'une poudre de cellulose finement divisée. Ces solutions sont décrites dans les documents WO2014/096192 et WO2014/096188.

En poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert de façon étonnante qu'une étape supplémentaire de lyophilisation dans le procédé d'obtention de la cellulose greffée, permettait d'augmenter significativement les propriétés de renforcement de la composition de caoutchouc comprenant une telle cellulose à titre de charge renforçante.

L'invention a pour objet l'utilisation de cellulose en tant que charge renforçante d'une composition de caoutchouc c'est à dire capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc diénique destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone ou de silice de grade pneumatique.

La demanderesse a découvert de façon surprenante que la cellulose formée de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage, pouvait jouer ce rôle de charge renforçante, et en particulier la cellulose sous forme d'un aérogel ou d'une poudre de cellulose finement divisée et mise sous forme aérée.

On notera que de façon connue pour l'homme du métier, on entend par aérogel, un matériau semblable à un gel où le composant liquide est remplacé par du gaz. C'est un solide à très faible densité avec plusieurs propriétés remarquables, notamment une surface accessible très grande avec une valeur importante du rapport entre la surface et la masse.

En outre, dans la présente demande de brevet, on entend par poudre de cellulose un solide divisé en fines particules, ces particules étant constituée de cellulose, voire d'aérogel de cellulose, et ayant une valeur importante du rapport entre la surface et la masse.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique et d'au moins une charge renforçante comprenant de la cellulose formée de microfibrilles ou de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage capable de la lier à l'élastomère diénique, ces molécules comportant au moins une fonction A et une fonction B telles que :

- A représente un groupe fonctionnel (fonction « A ») capable de se lier chimiquement à la cellulose, et qui comporte au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le phosphore, les halogènes, l'azote et le soufre,
 - B représente un groupe fonctionnel (fonction « B ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique ;
- les fonctions A et B étant reliées par un groupe X au moins divalent ;
ladite cellulose greffée ayant été lyophilisée après greffage.

Avantageusement, la cellulose avant greffage se présente sous la forme d'un aérogel de cellulose, la cellulose greffée étant obtenue selon les étapes suivantes:

- formation d'un aérogel de cellulose, la cellulose étant formée de microfibrilles ou de nanocristaux,
- greffage en phase hétérogène des molécules d'agent de couplage, de préférence en phase gazeuse,
- séchage de l'aérogel greffé obtenu dans l'étape précédente,
- redispersion dans un solvant lyophilisable
- lyophilisation de l'aérogel greffé.

De préférence, l'aérogel de cellulose est obtenue par lyophilisation d'une dispersion colloïdale de microfibrilles ou de nanocristaux de cellulose dans du terbutanol, la dispersion colloïdale étant réalisée dans de l'eau avant d'être transférée dans le terbutanol et la lyophilisation de l'aérogel greffé est réalisé dans du terbutanol.

Selon un mode de réalisation de l'invention, A est choisi parmi les chlorures d'acyle, les anhydrides, les acides carboxyliques, les isocyanates, les esters organiques ou inorganiques, les chlorures d'alkyle, les époxydes et les silanes.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, B porte des fonctions mono ou polysulfures.

Selon une variante de réalisation de l'invention, l'agent de couplage répond à la formule (III) : A-X-B-X-A, dans laquelle le groupe X représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence un groupement alkylène en

C1-C18 ou un groupement arylène en C6-C12, préférentiellement B représente Sp où p est un nombre supérieur ou égal à 2, de préférence de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5).

L'invention a également pour objet un pneumatique comportant une composition telle
5 que décrite ci-dessus.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

Taux de liaisons de l'agent de couplage sur la cellulose

10

a) Mesure gravimétrique de DSg (degré de substitution gravimétrique)

La mesure d'un degré de fonctionnalisation de la charge, ici appelé DS (degré de substitution), peut être réalisée à partir de mesures gravimétriques. Cette grandeur permet alors de quantifier au sein de la charge modifiée, la fraction de greffon et la fraction de
15 phase rigide.

Protocole

Pour une réaction $\text{CellOH} + \text{RX} \rightarrow \text{CellOR} + \text{HX}$

avec Cell le substrat cellulosique, RX le greffon et X le groupement partant

20 Une quantité d'aérogel de cellulose comprise entre 1 et 10 g est stockée dans un bécher de 50 à 500 ml préalablement taré sur une balance Mettler AE 163 fournissant une mesure avec une précision de $4 \cdot 10^{-4}$ g.

Le substrat est séché au moins 6h à 60°C dans une étuve Jouan.

Le substrat sec est pesée sur une balance Mettler AE 163 fournissant une mesure avec
25 une précision de $4 \cdot 10^{-4}$ g ($m_{\text{cell I}}$).

Après réaction et purification, le produit est stockée dans un becher de 50 à 500 ml préalablement taré sur une balance Mettler AE 163 fournissant une mesure avec une précision de $4 \cdot 10^{-4}$ g.

Le produit est séché au moins 6h à 60°C dans une étuve Jouan.

30 Le produit sec est pesée sur une balance Mettler AE 163 fournissant une mesure avec une précision de $4 \cdot 10^{-4}$ g ($m_{\text{cell F}}$).

Le DSg est alors obtenue à l'aide de la formule :

$$\text{DS}_g = (m_{\text{cell F}} - m_{\text{cell I}}) / m_{\text{cell I}} * 162 / (M_R / f - M_{\text{HX}})$$

avec M_R masse molaire du réactif, 162 masse molaire de l'unité anhydroglucose et

35 M_X masse molaire du groupement partant X, et f nombre de fonctions réactives du greffon.

Par ailleurs on peut également évaluer le gain massique de greffon du substrat pour la formulation de la charge dans le matériau :

$$\% \text{ greffon} = (m_{\text{cell F}} - m_{\text{cell I}}) / m_{\text{cell I}} * 100$$

5

b) Mesures spectroscopiques pour confirmer la présence d'un greffon

Le contrôle de la modification chimique peut être renforcé par l'emploi de techniques spectroscopiques sensibles à l'environnement chimique, dans notre cas IR et RMN du solide. Par exemple, dans le cas où le greffon est un chlorure d'acyle, on observe par
10 Infra-Rouge l'apparition d'une bande de vibration de la fonction carbonyle à environ 1750 cm⁻¹ distincte de celle du chlorure d'acyle (réactif, 1800 cm⁻¹), et de l'acide carboxylique (réactif hydrolysé, 1700 cm⁻¹). Pour le même cas, en RMN du solide, on s'intéresse principalement au carbone de la fonction carbonyle apparaissant à environ 175 ppm. Ce signal est présent dans l'ester (produit), mais aussi dans le réactif qui
15 possède aussi une bande spécifique à 45 ppm, ce qui permet de les différencier. Il est aussi présent dans l'acide (réactif hydrolysé) mais a été identifié alors à environ 180 ppm. Ainsi ces techniques permettent de caractériser la présence de la liaison chimique du greffon avec la cellulose.

Protocole IR

20 Environ 1 mg de produit et 100 mg de KBr sont mélangés dans un mortier avec un pilon. La poudre résultante est pressée sous forme de pastille à 3000 psi durant une minute. La pastille est analysée sur un équipement d'IR à transformée de Fourier (FTIR) Perkin Elmer 1720X par 8 acquisitions entre 400 et 4000 cm⁻¹.

Protocole RMN du solide

25 Environ 100 mg de produit sont introduits dans un rotor en zirconium. On effectue les analyses sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz, par rotation à l'angle magique (MAS) à 12000Hz, en accumulant de l'ordre de 2000 acquisitions.

c) Estimation de la densité d'hydroxyle sur une surface cristalline de cellulose

30 On considère la structure cristalline de l'allomorphe Iβ, très répandu parmi les structures de cellulose native des végétaux supérieurs. La considération de l'autre allomorphe Iα rencontrés dans les parois primaires, les algues ou dans la cellulose issue de bactéries n'apporte que des modifications mineures. Considérant un monocristal de section carré, tel que représenté sur la figure 1, de dimension a, et de longueur L dans la direction
35 correspondant à l'axe de chaîne. Les distances interchaînes sont de 0,54 et 0,6 nm (cf.

figure 1). Pour la suite du traitement on considère une distance moyenne de 0,57 nm. De plus deux unités anhydroglucose représentent une longueur de 1,038 nm pour 6 fonctions hydroxyles dont on considère que seulement la moitié est accessible à la surface de la structure cristalline.

5

On peut alors estimer la densité surfacique de fonctions hydroxyles comme valant :

$$\text{Densité OH / nm}^2 \text{ surface} = 3 / (0.57 * 1.038) \approx 5$$

d) Calcul d'une section carrée équivalente à partir d'une valeur de surface spécifique

10 On peut convertir une valeur de surface spécifique, Ssp en m²/cc, en une dimension latérale d'une fibre équivalente de section carrée de côté a en nm, à l'aide de la relation suivante :

$$a = 4 * 1000 / Ssp$$

15 Pour la conversion d'une BET en m²/g on utilise une valeur de densité cristalline de la cellulose de 1,5.

e) Calcul du DS surfacique et conversion en taux de liaisons

On considère la structure cristalline de l'allomorphe Iβ, toujours avec une distance moyenne interchaîne de 0,57 nm.

20 On considère un monocristal de section carrée de dimensions a (paramètre pouvant être obtenu à partir de la surface spécifique).

Le nombre de chaînes n par section a vaut :

$$n = a / 0.57$$

Le nombre de chaînes de surfaces vaut alors :

$$\% \text{ chaîne surface} = 4 * n / (n+1)^2$$

25 Considérant alors que seule la moitié des 3 fonctions hydroxyles par unité anhydroglucose se présente à l'extérieur de la structure cristalline, on obtient :

$$\text{DS surface max} = \% \text{ chaîne surface} * 3/2$$

En considérant un greffage surfacique, et que DS surface max équivaut à 5 liaisons par nm², DSg peut alors être converti en densité de liaisons par la formule :

30
$$\text{Densité de liaisons} = 5 * \text{DSg} / \text{DS surface max}$$

Le protocole peut être suivi de façon identique dans le cas d'une poudre de cellulose.

Surface spécifique BET

35 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 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 – avec une modification par rapport à la norme en appliquant un dégazage pendant 5 heures à 50°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17)

5 Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture ; ceux effectués sur les mélanges cuits sont réalisés conformément à la norme AFNOR-NF-T46-002 de septembre 1988. On mesure les modules sécants vrais (en MPa)
10 à 50% d'allongement (M50) et à 150% d'allongement (M150). Sauf indication différente dans le texte, toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme AFNOR-NF-T40-101 de décembre 1979. Le rapport M150/M50 est un bon indicateur du renforcement obtenu pour une composition donnée.

15

II BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 est une représentation schématiquement un monocristal de cellulose.

La figure 2 est une représentation schématique des liaisons hydrogène inter- et
20 intramoléculaires des allomorphes I α et I β de la cellulose.

III. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un
25 élastomère diénique et d'au moins une charge renforçante comprenant de la cellulose formée de microfibrilles ou de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage capable de la lier à l'élastomère diénique, ces molécules comportant au moins une fonction A et une fonction B telles que :

- 30 - A représente un groupe fonctionnel (fonction « A ») capable de se lier chimiquement à la cellulose, et qui comporte au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le phosphore, les halogènes, l'azote et le soufre,
 - B représente un groupe fonctionnel (fonction « B ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique ;
 - 35 les fonctions A et B étant reliées par un groupe X au moins divalent ;
- ladite cellulose greffée ayant été lyophilisée après greffage.

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
40 constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en

partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

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).

10

Aérogel et poudre de cellulose

La cellulose est un polymère organique de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Il s'agit d'un homopolymère linéaire composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 $\rightarrow$ 4). Ces chaînes linéaires sont maintenues en conformation étendue par des liaisons intramoléculaires et s'associent entre elles par des liaisons latérales intermoléculaires de type liaison hydrogène, ce qui confère à la cellulose sa structure fibreuse et rigide.

La représentation schématique représentée à la figure 2 illustre les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires des 2 allomorphes de la cellulose.

Les microfibrilles de cellulose sont issues des processus de biosynthèse et se présentent sous forme d'objets de diamètre nanométrique (typiquement 4 à 1000 nm) et d'une longueur indéfinie bien supérieure au micron. Elles sont constituées d'une succession de zones avec des chaînes macromoléculaires longues alignées dans le sens de la fibre (nanocristaux) et de courtes zones amorphes désordonnées (défauts).

Pour obtenir des nanocristaux on réalise les étapes qui suivent.

L'hydrolyse acide préférentielle des zones de défauts en milieu aqueux de la cellulose avec des acides forts très concentrés tels que les acides sulfurique, phosphorique ou nitrique, chlorhydrique conduit à l'individualisation au moins partielle des zones cristallines appelés nanocristaux. Dans le cas de l'acide sulfurique (et d'autres esters inorganiques), le greffage de groupements sulfates en surface des nanocristaux permet d'obtenir des suspensions colloïdales aqueuses stables de nanocristaux individuels telles que décrit dans plusieurs publications telles que R.H. Marchessault, F.F. Morehead and N.M. Walter, Nature, 1959, 184, p. 632 ou J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson and D.J. Gray, « Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension », Int. J. Biol. Macromol., 1992, 14, P170-171. Ainsi on peut notamment réaliser cette opération en partant de tout type de substrat cellulosique précédemment décrits qu'il proviennent

de végétaux supérieurs, de champignons, d'algue, d'animaux marins ou bien d'origine microbienne. Alternativement, il est également possible d'obtenir des nanocristaux en traitant la matière première cellulosique avec l'ammonium persulfate tel que décrit dans la publication « Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure. » Small 7(3): 302-305

L'hydrolyse acide peut être ainsi réalisée sur des « linters » de coton, fines fibres soyeuses qui adhèrent aux graines de la plante après égrenage, grâce à de l'acide sulfurique concentrée, la dispersion obtenue étant ensuite lavée par centrifugations répétées puis dialysée jusqu'à ce que la conductivité soit celle de l'eau pure, puis sonifiée pendant quelques minutes, et filtrée sur membrane de 8 μm et 1 μm , donnant lieu à une suspension biréfringente de nanocristaux individuels. La suspension est ensuite neutralisée jusqu'à pH neutre.

Pour obtenir des microfibrilles on réalise les étapes qui suivent.

L'individualisation des microfibrilles (ou microfibrillation) peut être obtenue par des procédés connus d'homogénéisation mécanique sous haute pression, tel que décrit à titre d'exemple dans le document US4483743, A.F. Turbak, « Microfibrillated cellulose », 1984, USA, ou enzymatique ou chimique ou bien une combinaison de plusieurs de ces techniques sur des substrats cellulosiques tels que les pulpes papetières, les déchets agricoles, les sous-produits de l'industrie agro-alimentaire ou tout autre source cellulosique terrestre ou marine, d'origine animale, végétale ou microbienne. Tous ces procédés ont en commun l'obtention d'une suspension de microfibrilles de diamètre nanométrique dont les caractéristiques précises vont dépendre à la fois du procédé et de l'origine.

On peut par exemple en obtenir à partir de la pulpe de bois de feuillu que l'on traite sur un raffineur (tel que commercialisé par exemple par la société Valley). Puis la dispersion de fibres est traitée dans un homogénéisateur à haute pression (tel que, par exemple, des homogénéisateurs à haute pression commercialisés par la société APV Manton). Le produit obtenu est une dispersion dans l'eau ayant des concentrations massique de l'ordre de 1 à 2 %.

Qu'il s'agisse des nanocristaux ou des microfibrilles, l'étape de séchage est ensuite conduite par tout procédé préservant l'accessibilité des surfaces de cellulose et donc la formation d'aérogel ou de poudres ayant une surface spécifique beaucoup plus importante qu'un simple séchage évaporatif et une structure beaucoup moins dense. On peut citer ainsi de manière non-limitante l'utilisation d'additif de cryoprotection, la congélation rapide, l'atomisation (ou spray-drying), le CO_2 supercritique, le séchage sur lit fluidisé ou la lyophilisation à partir d'un solvant non-cristallisable. La suspension peut

être au préalable pré-concentrée par centrifugation, par une filtration gravitaire ou sous dépression ou par pression osmotique ou encore à l'aide d'un évaporateur/concentrateur (Rotavapor).

- 5 L'utilisation de solvant alcoolique avant l'étape de séchage par lyophilisation permet d'éviter une agrégation des particules et donc la formation d'aérogels ouverts permettant d'avoir une surface spécifique plus importante. Ainsi, le solvant de la suspension colloïdale formée par les nanocristaux de cellulose peut être modifié pour contenir de l'alcool tertbutanol. Après congélation dans l'azote liquide puis lyophilisation il est alors possible d'obtenir un aérogel de cellulose formée de nanocristaux non-agrégés ou faiblement agrégés.

On obtient ainsi un aérogel de cellulose dont la surface spécifique BET est supérieure ou égale à 10m²/g, et préférentiellement supérieure ou égale à 50m²/g.

- 15 L'aérogel obtenu ou la poudre de cellulose subit ensuite une modification par un greffon (dont le schéma de la réaction suit) réalisée en phase hétérogène à la surface des particules et en particulier en phase gazeuse afin de greffer un agent de couplage sur les nanocristaux ou microfibrilles de cellulose.



- Afin de greffer l'agent de couplage sur les nanocristaux ou microfibrilles de cellulose, l'aérogel précédemment obtenu ou la poudre subit une réaction de substitution qui se fait préférentiellement en phase hétérogène, en particulier en phase gazeuse.

- Les réactions pour former la liaison covalente sont celles classiquement décrites dans le domaine de la chimie de la cellulose et peuvent être sans être exhaustif réalisées par estérification à partir de dérivés d'acide choisis notamment parmi le chlorure d'acyle, les anhydrides, les acides carboxyliques, par carbamylation avec des isocyanates, par acétalisation avec des aldéhydes ou par éthérification à partir de chlorures d'alkyles ou d'époxyde. Elles peuvent être facilement réalisées sur un substrat de cellulose native ou sur un substrat oxydé, soit sélectivement en C6 (oxydation TEMPO, NO₂) soit par coupure oxydative de la liaison glycol C2-C3 (oxydation periodate). Sur les substrats oxydés, la modification peut être réalisée par formation d'ester à l'aide d'alcool ou d'ester organiques ou inorganiques, ou encore d'agents alkylants, par formation de chlorure d'acyle par SOCl₂, d'anhydrides avec un acide carboxylique, et ou par amidification à l'aide d'amines (acide carboxylique) ou d'imines (aldéhydes).

Avantageusement la réaction est réalisée en mettant dans un réacteur, l'aérogel ou la poudre, formés de nanocristaux ou microfibrilles de cellulose et du réactif à une température et une pression stables de sorte à vaporiser le réactif, et en introduisant un flux contrôlé d'azote par l'entrée du réacteur ; les produits de la réaction (groupements
5 partants et/ou résidus de réactifs) étant évacués par la sortie connectée à une pompe à vide. Le réactif peut être également être vaporisé séparément et introduit dans l'enceinte du réacteur.

10 D'autres procédés équivalents de greffage en phase hétérogène sont envisageables, notamment dans le cas d'une poudre de cellulose, le greffage en lit fluidisé par un flux de réactif vaporisé.

Le taux de greffage de la cellulose est préférentiellement supérieur à 0,1 liaisons par nm² mesurée par gravimétrie et rapporté à la surface BET, il varie plus préférentiellement de
15 1 à 20 liaisons par nm² et encore plus préférentiellement de 3 à 12 liaisons par nm².

Selon l'invention, ce procédé comprend une étape supplémentaire qui consiste en une lyophilisation de l'aérogel greffé que l'on vient d'obtenir, qui de façon classique a été purifié et séché.

20 Cette étape supplémentaire consiste donc à redisperser dans le tert-butanol à hauteur de 5 ou 1,5 en masse, l'homogénéisation se fait par ultraturrax (15min) puis sonification (2min ou 8*15s). La cellulose ainsi dispersée est lyophilisée: la lyophilisation est effectuée jusqu'à stabilisation de la masse de substrat lyophilisé.

25 Alternativement à la lyophilisation, des procédés tels que le spray drying, le séchage par CO₂ supercritique, la nébulisation sont de nature à obtenir des poudres de celluloses plus aérées.

30 Agent de couplage

L'agent de couplage se présente sous la forme de molécules comportant au moins une fonction A et une fonction B telles que :

- A représente un groupe fonctionnel (fonction « A ») capable de se lier
35 chimiquement à la cellulose, et qui comporte au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le phosphore, les halogènes, l'azote et le soufre,
- B représente un groupe fonctionnel (fonction « B ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique ;
les fonctions A et B étant reliées par un groupe X au moins divalent.

Comme précisé dans le paragraphe précédent, A est préférentiellement choisi parmi les chlorures d'acyle, les anhydrides, les acides carboxyliques, les isocyanates, les chlorures d'alkyle, les esters organiques ou inorganiques, les aldéhydes, les époxydes ou les amines, primaires ou secondaires.

- 5 Préférentiellement, B porte des fonctions mono- ou polysulfures.

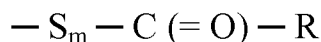
L'agent de couplage peut répondre à la formule (I) : A-X-B (I), dans laquelle X représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone, et de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus
10 particulièrement un groupement alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention l'agent de couplage répond à la formule (II) :



dans laquelle X est un groupe trivalent, tel qu'un cycloalkyl tri-substitué, notamment un cyclohexane tri-substitué.

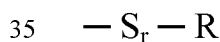
- 20 Avantageusement lorsque l'agent de couplage répond à la formule (I) ou à la formule (II), B se présente sous forme d'une fonction mercapto bloquée de formule :



- 25 dans laquelle :

- R représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 18 atomes de carbone,
- m est un nombre supérieur ou égal à 1 ; m varie de préférence de 1 à 8, encore plus
30 préférentiellement m est égal à 1 (de préférence de 2 à 5).

Selon une autre variante préférentielle, B se présente sous forme d'une fonction polysulfurée de formule :



dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, les cycloalkyles ou les aryles, ayant de 1 à 30 atomes de carbone,

- r est un nombre supérieur ou égal à 2, de préférence de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5).

Selon un autre mode de réalisation l'agent de couplage répond à la formule (III) :

A-X-B-X-A ,

5 dans laquelle :

- le groupe X représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂.

10 Selon une variante avantageuse de réalisation, B représente S_p où p est un nombre supérieur ou égal à 2, de préférence de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5).

Convient notamment particulièrement le chlorure d'acide 3,3'-dithio-dipropionique.

15 Charge renforçante

La composition conforme à l'invention comporte au moins une charge renforçante comprenant une cellulose greffée par des molécules d'agent de couplage tel que décrit dans les paragraphes précédents.

20

Avantageusement cette cellulose greffée représente la charge renforçante majoritaire.

De préférence elle se présente sous forme d'un aérogel ou d'une poudre de cellulose modifiée chimiquement tel que décrit précédemment.

25

La charge renforçante peut également comprendre d'autres charges, notamment avec une charge organique et/ou une charge inorganique.

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

Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici, de manière connue, toute
35 charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » ou encore charge « non-noire » (« non-black filler ») par opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'une
40 bande de roulement de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa

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

Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge du type siliceuse ou alumineuse, ou un mélange de ces deux types de charges.

- 10 La silice (SiO_2) utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 De préférence, le taux de charge renforçante total sera choisi compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 10 et 150 pce, plus préférentiellement entre 20 et 110 pce.

Elastomère diénique

- 20 La composition conforme à l'invention comprend au moins un élastomère diénique.

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

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes
30 conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% molaire) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique
35 faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (%molaire). 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% (% molaire).

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 d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés 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.

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.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial « vinyle-toluène », le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ;

pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR2740778 ou US6013718, et WO2008/141702), des groupes alkoxyasilane (tels que décrits par exemple dans FR2765882 ou US5977238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO01/92402 ou US6815473, WO2004/096865 ou US2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP1127909 ou US6503973, WO2009/000750 et WO2009/000752).

On peut aussi citer comme élastomères fonctionnels ceux préparés par l'utilisation d'un amorceur fonctionnel, notamment ceux portant une fonction amine ou étain (voir par exemple WO2010/072761).

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

Convienient les polybutadiènes et 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 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -50°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène convienient notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement 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 (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) 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 -5°C et -70°C.

En résumé, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés

constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les
5 copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion
10 (« ESBR ») ou d'un SBR préparé en solution (« SSBR »), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en
15 liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique. C'est le cas en particulier lorsque les
20 compositions de l'invention sont destinées à constituer, dans les pneumatiques, les matrices de caoutchouc de certaines bandes de roulement (par exemple pour véhicules industriels), de nappes d'armature de sommet (par exemple de nappes de travail, nappes de protection ou nappes de frettage), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de
25 bourrelets, de protecteurs, de sous-couches, de blocs de caoutchouc et autres gommages internes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

Par « élastomère isoprénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe
30 constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du
35 caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; 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%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un
40 flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre

(ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques
5 fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit « à haute Tg » présentant une Tg comprise entre -70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs)
10 élastomère diénique dit « à basse Tg » comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces
15 élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, d'un
20 élastomère à haute Tg en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce, d'un élastomère à basse Tg ; selon un autre exemple, elle comporte pour la totalité des 100 pce un ou plusieurs SBR préparé(s) en solution.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la
25 composition selon l'invention comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère basse Tg) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs S-SBR ou E-SBR (à titre d'élastomère(s) haute Tg).

La composition selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un
30 mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

35 Système de réticulation

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent
40 s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la

phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

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

Avantageusement, on utilise dans les compositions conformes à l'invention, à titre
10 d'activateur de vulcanisation de l'oxyde de zinc, ZnO.

De façon surprenante, il a été découvert que lorsque le taux de ZnO répondait à l'équation suivante :

$$\text{Taux ZnO} \geq 1,5 + (\text{taux cellulose} * (\text{BET cellulose greffée}) * \text{DSg} * A)$$

où A une constante égale à 0,00256, les taux étant donnés en pce et la BET en m²/g,

- 15 le gain en renforcement était augmenté de façon très significative.

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

Additifs divers

- 30 Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de
35 protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, 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 WO02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des
40 accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

De préférence, ces compositions comportent, à titre d'agent plastifiant préférentiel non aromatique ou très faiblement aromatique, au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les huiles naphténiques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les esters
5 (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg de préférence supérieure à 30°C, et les mélanges de tels composés.

Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement de la charge renforçante ou plus
10 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.

15 A la charge renforçante précédemment décrite, peuvent être également ajoutés, en fonction de l'application visée, des charges inertes (i.e., non renforçantes) telles que particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin, utilisables par exemple dans des flancs ou des bandes de roulement de pneumatiques colorés.

20 Fabrication des compositions de caoutchouc

Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage
25 thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C. Cette première phase peut être réalisée en un seul temps ou en deux étapes avec une introduction progressive de la matrice élastomérique ; dans ce dernier cas au cours du 1er temps, une fraction massique de l'élastomère comprise entre 50 et 90%,
30 préférentiellement entre 70 et 80% est introduite puis la fraction complémentaire est introduite dans un deuxième temps.

La seconde phase de travail est une phase de travail dite mécanique (parfois qualifiée de phase « productive ») à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par
35 exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

IV- EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

5

IV-1 Préparation des aérogels de cellulose chimiquement modifiés.

a) Préparation d'aérogels A de nanocristaux de cellulose

10 L'aérogel de nanocristaux de cellulose A est obtenu à partir de « Linters » de coton selon la méthode décrite dans la publication de J.-F. Revol, H. Bradford, J. Giasson and D.J. Gray, « Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension », Int. J. Biol. Macromol., 1992, 14, P170-171. L'hydrolyse acide est alors réalisée grâce à de l'acide sulfurique à 65% en poids pendant 30 minutes à 63°C. La dispersion obtenue est
15 ensuite lavée par centrifugations répétées. La dispersion est avantageusement dialysée jusqu'à ce que la conductivité soit celle de l'eau pure, puis sonifiée pendant quelques minutes sur un sonificateur Branson B-12 équipé d'une sonde de 3 mm à une puissance nominale de 70%.

20 La dispersion aqueuse obtenue est diluée dans le terbutanol. Pour se faire la dispersion neutralisée est d'abord concentrée à 5% par dialyse (tube à dialyse Visking Cellulose, type 1-7/8ss inch, épaisseur 0.041 mm, diamètre 76 mm, modèle 5358-1, commercialisé par la société Carl Roth GmbH) en utilisant une solution aqueuse de polyéthylèneglycol (M=35000 g/mol) à 30% p/p puis dilué avec du terbutanol à 80%. Cette dispersion est
25 sonifié pendant 5 minutes avant d'être lyophilisée pour obtenir un aérogel « ouvert » A. Après séchage, l'aérogel est conservé à 60°C jusqu'au début de la réaction d'estérification pour éviter une reprise en eau des aérogels.

L'aérogel A a une surface spécifique supérieure à 70 m²/g.

30

b) Préparation d'un aérogel greffé Ag non conforme à l'invention

Afin de greffer l'agent de couplage sur les nanocristaux de cellulose, l'aérogel A précédemment obtenu subit une estérification en phase gazeuse. L'aérogel est ainsi mis
35 en contact avec du chlorure d'acyle dans un réacteur de 2L à une température régulée, sous un flux contrôlé d'azote par l'entrée du réacteur ; les produits de la réaction (acide chlorhydrique et résidus de réactifs) étant évacué par la sortie connectée à une pompe à vide.

Ainsi environ 5g d'aérogel A sont placés sur une grille de 5cm au-dessus du réactif (agent de couplage) afin d'éviter le contact direct entre l'aérogel et le réactif.

Le réactif utilisé pour l'aérogel est l'agent de couplage 3,3' chlorure de dithiopropionyl (DTDPC).

5 Ce réactif, DTPC, est synthétisé comme suit :

- pesée dans un ballon en verre de 1L taré, 100 g de 3,3'-dithiodipropionic acid (CAS 1119-62-6, MM=210,27g/mol, pur à 99%, fourni par Aldrich) ; Ajout sous hotte avec protection (gant, lunette) de 4 équivalents molaire de chlorure de thionyle pur soit 226,37g (CAS 7719-09-7, MM=119 g/mol, fourni par Aldrich),
- 10 - installation du ballon sur un montage sous hotte avec réfrigérant, agitation magnétique et bain d'huile à thermostaté à 50°C, pour une durée de 72h ;
- démontage du ballon et purification par extraction sous vide des résidus à environ 1 mbar et 50°C durant 6h à l'aide d'un équipement Rotavapor de Buchi,
- stockage du produit dans un récipient hermétique au frigo à 5°C,
- 15 - contrôle de la qualité du produit par RMN liquide.

Les conditions opératoires suivies ainsi que les réactifs sont détaillés dans le tableau 1, notamment le taux molaire des fonctions acyle introduites dans le réacteur par rapport au nombre de mole d'unité anhydroglucose de la cellulose.

20

L'aérogel greffé Ag a une surface spécifique supérieure à 80 m²/g.

La densité de liaisons de l'aérogel greffé obtenu, Ag, est de 11,14 liaisons/nm² soit un DSg de 0,377.

25 c) Préparation d'un aérogel greffé puis lyophilisé Ag⁺ conforme à l'invention

L'aérogel greffé Ag obtenu précédemment est redispersé dans le tertbutanol à hauteur de 5% ou 1,5% en masse, l'homogénéisation se fait par ultraturrax (15min) puis sonification (2min ou 8*15s). La cellulose ainsi dispersée est lyophilisée jusqu'à stabilisation de la

30

masse soit 7 jours.
L'aérogel greffé puis lyophilisé Ag⁺ a une surface spécifique supérieure à 75 m²/g, sa densité de liaisons est identique à celle de Ag.

IV-2 Préparation des compositions de caoutchouc

35

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne de volume de cuve 28 cm³ (de marque « Brabender » modèle FD0234H), rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 100°C à 85 tour/minute, l'élastomère diénique (SBR), la charge renforçante (aérogel greffé Ag ou

40

Ag⁺) complétée par une faible quantité de noir de carbone, l'agent de couplage le cas

échéant puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C.

5

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur le mélangeur à 70°C à 20 tour/minute, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

- 10 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite pressées à chaud (presse « Carver » avec plateaux chauffants) sous la forme de plaques (épaisseur de 0,8mm) de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

IV-3 Essai

15

Cet essai a pour but de démontrer l'intérêt des aérogels greffés « mis sous forme aérée » à titre de charge renforçante dans une composition de caoutchouc vis-à-vis d'aérogels simplement greffés à titre de charge renforçante dans une composition de caoutchouc.

- 20 On prépare pour cela trois compositions à base d'un élastomère diénique (SBR) renforcées respectivement par de la silice (composition témoin) et différents aérogels de cellulose ont été préparées conformément au procédé décrit dans le paragraphe III-2. Ces compositions correspondent toutes à la formulation de base exprimée en parties en poids pour cent parties d'élastomères, pce, qui suit :

25

	SBR (1)	100
	Noir de carbone (2)	3
	Antioxydant (3)	2
	DPG (4)	0,9
30	Acide stéarique	2
	ZnO	2,5
	Soufre	1,1
	Accélérateur (5)	2

- 35 (1) SBR commercialisé par la société Lanxess sous le nom « VSL 2525-0M » (ayant 25%de motif styrène, 25% de motif 1,2, Tg= -54°C)

(2) N234

(3) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys)

- 40 (4) diphénylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys)

(5) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

Ces trois compositions diffèrent les unes des autres essentiellement par les caractéristiques techniques qui suivent :

- 5 - C1 est une composition non conforme à l'invention comprenant à titre de charge renforçante un aérogel greffé Ag qui n'a pas subi de seconde lyophilisation,
- C2 est une composition conforme à l'invention comprenant à titre de charge renforçante un aérogel Ag⁺ greffé et ayant subi une seconde lyophilisation.
- 10 - C3 est une composition conforme à l'invention comprenant à titre de charge renforçante un aérogel Ag⁺ greffé et ayant subi une seconde lyophilisation et dont le taux de ZnO a été optimisé à 4 pce (selon le mode de réalisation préférentiel de l'invention pour lequel le taux ZnO $\geq 1,5 + (\text{taux cellulose} * (\text{BET cellulose greffée}) * \text{DSg} * A)$)

- 15 On notera que les compositions comprennent 100 pce de SBR. Les taux (en pce) de nanocristaux de cellulose et le taux des composés greffés sont respectivement de 32,39 pce et 3,74 pce.

20 Les propriétés de renforcement de ces compositions sont mesurées après cuisson à 150°C pendant 60 minutes, les résultats obtenus sont portés sur le tableau 1.

25 L'observation du tableau 1 montre de façon surprenante que la composition C2 et C3 conformes à l'invention comprenant à titre de charge renforçante l'aérogel Ag⁺ (greffé et ayant subi une deuxième lyophilisation) présentent des propriétés de renforcement significativement supérieures (valeur de M150/M50) à celles de la composition C1 témoin comprenant à titre de charge renforçante l'aérogel Ag.

30 Ainsi des aérogels de cellulose formées de nanocristaux, chimiquement modifiées par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage, ayant subi une nouvelle étape de mise en forme par lyophilisation, permettent étonnamment de d'améliorer le la fonction renforçante d'aérogel de cellulose dans des compositions de caoutchouc pour pneumatiques. Ce renforcement est très significativement amélioré en optimisant le taux de ZnO.

35 Tableau 1

Composition	M150 /M50
C1	1
C2	1.2
C3	2.1

REVENDICATIONS

- 1) Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique et d'au moins une charge renforçante comprenant de la cellulose formée de microfibrilles ou de nanocristaux, chimiquement modifiée par greffage sur ladite cellulose de molécules d'agent de couplage capable de la lier à l'élastomère diénique, ces molécules comportant au moins une fonction A et une fonction B telles que :
- A représente un groupe fonctionnel (fonction « A ») capable de se lier chimiquement à la cellulose, et qui comporte au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le phosphore, les halogènes, l'azote et le soufre,
 - B représente un groupe fonctionnel (fonction « B ») capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique ;
- les fonctions A et B étant reliées par un groupe X au moins divalent ;
ladite cellulose greffée ayant été lyophilisée après greffage.
- 2) Composition selon la revendication 1, dans laquelle la cellulose avant greffage se présente sous la forme d'un aérogel ou d'une poudre de cellulose.
- 3) Composition selon la revendication 2, dans laquelle la cellulose greffée est obtenue selon les étapes suivantes:
- formation d'un aérogel de cellulose, la cellulose étant formée de microfibrilles ou de nanocristaux,
 - greffage en phase hétérogène des molécules d'agent de couplage,
 - purification et séchage l'aérogel greffé obtenu dans l'étape précédente,
 - redispersion dans le terbutanol,
 - lyophilisation de l'aérogel greffé,
- 4) Composition selon la revendication 2 ou 3, dans laquelle l'aérogel de cellulose est obtenue par lyophilisation d'une dispersion colloïdale de microfibrilles ou de nanocristaux de cellulose dans du terbutanol, la dispersion colloïdale étant réalisée dans de l'eau avant d'être transférée dans le terbutanol.
- 5) Composition selon la revendication 3, dans laquelle le greffage est réalisé en phase gazeuse.
- 6) Composition selon la revendication 3, dans laquelle la lyophilisation de l'aérogel greffé est réalisée dans du terbutanol.
- 7) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes,

les polyisoprènes synthétiques, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- 5 8) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle A est choisi parmi les chlorures d'acyle, les anhydrides, les acides carboxyliques, les isocyanates, les chlorures d'alkyle, les esters organiques ou inorganiques, les aldéhydes, les époxydes ou les amines, primaires ou secondaires.
- 10 9) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle B porte des fonctions mono ou polysulfures.
- 10) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent de couplage répond à la formule (III):
- 15 A-X-B-X-A ,
- dans laquelle :
- le groupe X représente un groupe de liaison divalent comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un
- 20 groupement arylène en C₆-C₁₂.
- 11) Composition selon la revendication 10, dans laquelle B représente S_p où p est un nombre supérieur ou égal à 2, de préférence de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5).
- 25 12) Composition selon les revendications 10 ou 11, dans laquelle l'agent de couplage est le chlorure 3,3' dithiopropanoyl.
- 13) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la cellulose greffée représente la charge renforçante majoritaire.
- 30 14) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend également une charge inorganique renforçante, de préférence de type siliceuse.
- 35 15) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité de charge renforçante est comprise entre 10 et 150 pce, de préférence comprise entre 20 et 110 pce.
- 40 16) Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de ZnO a été optimisé et répond à l'équation suivante :

$$\text{Taux ZnO} \geq 1,5 + (\text{taux cellulose} * (\text{BET cellulose greffée}) * \text{DSg} * A)$$

où A une constante égale à 0,00256, les taux étant donnés en pce et la BET en m²/g,

- 17) Pneumatique comprenant une composition selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 15.

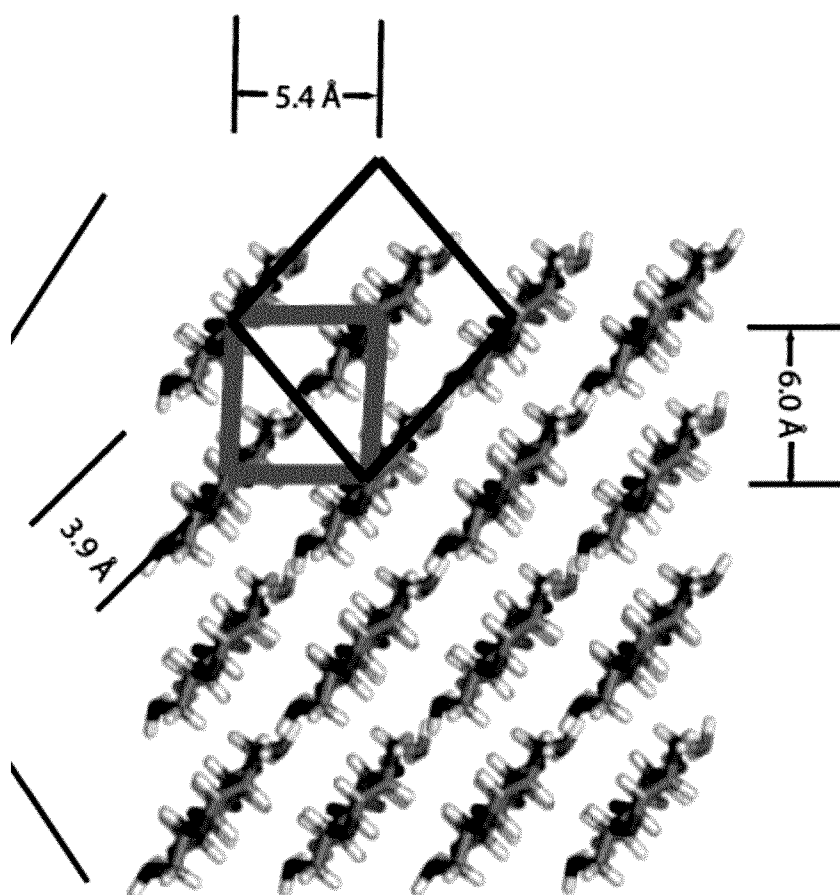


Figure 1

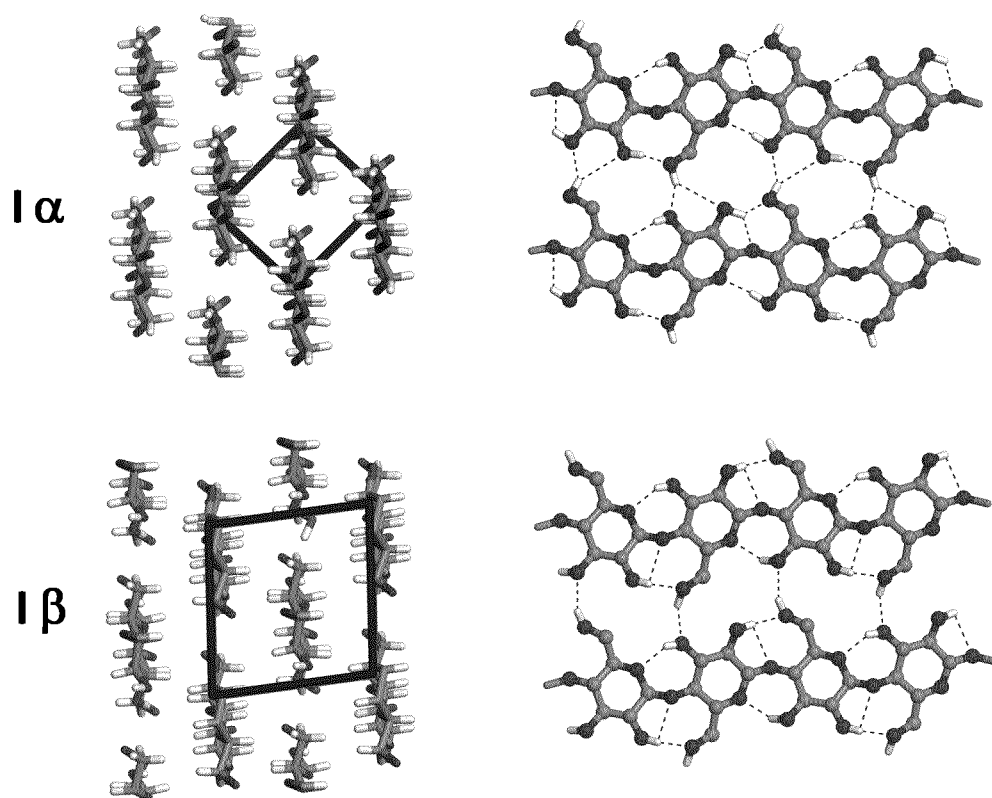


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/081557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C1/00 C08L1/02 C08L9/06
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 C08L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/096188 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT) 26 June 2014 (2014-06-26) cited in the application the whole document	1-17
A	WO 2014/096192 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT) 26 June 2014 (2014-06-26) cited in the application the whole document	1-17
A	EP 2 333 008 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 15 June 2011 (2011-06-15) the whole document	1-17
A	EP 2 072 574 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 24 June 2009 (2009-06-24) the whole document	1-17



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

2 March 2017

Date of mailing of the international search report

23/03/2017

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

Zellner, Armin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/081557

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014096188 A1	26-06-2014	EP 2934909 A1 FR 3000081 A1 WO 2014096188 A1	28-10-2015 27-06-2014 26-06-2014
WO 2014096192 A2	26-06-2014	EP 2934910 A2 FR 3000082 A1 WO 2014096192 A2	28-10-2015 27-06-2014 26-06-2014
EP 2333008 A1	15-06-2011	BR PI1004996 A2 CN 102086276 A EP 2333008 A1 US 2011136939 A1	26-03-2013 08-06-2011 15-06-2011 09-06-2011
EP 2072574 A1	24-06-2009	CN 101631829 A EP 2072574 A1 JP 4581116 B2 JP 2009084564 A US 2010076118 A1 WO 2009034902 A1	20-01-2010 24-06-2009 17-11-2010 23-04-2009 25-03-2010 19-03-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/081557

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L1/02 C08L9/06 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 C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/096188 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT) 26 juin 2014 (2014-06-26) cité dans la demande le document en entier -----	1-17
A	WO 2014/096192 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; CENTRE NAT RECH SCIENT) 26 juin 2014 (2014-06-26) cité dans la demande le document en entier -----	1-17
A	EP 2 333 008 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 15 juin 2011 (2011-06-15) le document en entier -----	1-17
A	EP 2 072 574 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 24 juin 2009 (2009-06-24) le document en entier -----	1-17
☐ 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 2 mars 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2017
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 Zellner, Armin

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/081557

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014096188 A1	26-06-2014	EP 2934909 A1 FR 3000081 A1 WO 2014096188 A1	28-10-2015 27-06-2014 26-06-2014
WO 2014096192 A2	26-06-2014	EP 2934910 A2 FR 3000082 A1 WO 2014096192 A2	28-10-2015 27-06-2014 26-06-2014
EP 2333008 A1	15-06-2011	BR PI1004996 A2 CN 102086276 A EP 2333008 A1 US 2011136939 A1	26-03-2013 08-06-2011 15-06-2011 09-06-2011
EP 2072574 A1	24-06-2009	CN 101631829 A EP 2072574 A1 JP 4581116 B2 JP 2009084564 A US 2010076118 A1 WO 2009034902 A1	20-01-2010 24-06-2009 17-11-2010 23-04-2009 25-03-2010 19-03-2009