

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/038761 A1

(43) Date de la publication internationale
27 février 2020 (27.02.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08F 210/02* (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01) *C08L 23/06* (2006.01)

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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/071645

(22) Date de dépôt international :

13 août 2019 (13.08.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

18/57604 23 août 2018 (23.08.2018) FR

Publiée:

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

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **PIBRE, Guillaume** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23 place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **MESSINA, Andrea** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23 place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **GORNARD, Benjamin** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23 place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : **WROBLEWSKI, Nicolas** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - 23, Place des Carmes-Déchaux - CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

(54) Title: TYRE HAVING A COMPOSITION COMPRISING AN ETHYLENE-RICH ELASTOMER, A PEROXIDE AND A SPECIFIC ACRYLATE DERIVATIVE

(54) Titre : PNEUMATIQUE MUNI D'UNE COMPOSITION COMPRENANT UN ELASTOMERE RICHE EN ETHYLENE, UN PEROXYDE ET UN DERIVE D'ACRYLATE SPECIFIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a tyre comprising a rubber composition containing at least one elastomer matrix predominantly comprising a statistical copolymer comprising ethylene units and conjugated diene units, the molar fraction of the ethylene units in the copolymer being between 50% and 95%; a peroxide; and a specific acrylate derivative.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomérique comprenant majoritairement un copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant comprise dans un domaine allant de 50% à 95%; un peroxyde; et d'un dérivé d'acrylate spécifique.



WO 2020/038761 A1

PNEUMATIQUE MUNI D'UNE COMPOSITION COMPRENANT UN ELASTOMERE RICHE EN
ETHYLENE, UN PEROXYDE ET UN DERIVE D'ACRYLATE SPECIFIQUE

L'invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement à ceux dont la composition de
5 la bande de roulement ou celle d'une couche interne comprend un dérivé d'acrylate spécifique et
un peroxyde.

Les couches de pneumatiques telles que la bande de roulement ou les couches internes doivent
obéir à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une
10 faible résistance au roulement, une résistance élevée à l'usure, un bon comportement routier,
ainsi qu'un bon niveau de cohésion du matériau.

Les concepteurs de pneumatiques sont constamment à la recherche de solution permettant de
faire évoluer le compromis de propriétés existant en améliorant au moins une propriété du
15 pneumatique, sans pour autant pénaliser les autres.

Pour améliorer la résistance à l'usure, on le sait, une certaine rigidité de la bande de roulement
est souhaitable, cette rigidification de la bande de roulement pouvant être obtenue par exemple
en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes
20 dans les compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de roulement.
Malheureusement, l'expérience montre qu'une telle rigidification de la bande de roulement peut
diminuer de manière connue, les propriétés de résistance au roulement, en s'accompagnant
d'une augmentation importante des pertes hystériques de la composition de caoutchouc.
L'amélioration de la résistance au roulement en gardant une performance de rigidité acceptable
25 est de ce fait un problème à résoudre pour les concepteurs de pneumatique.

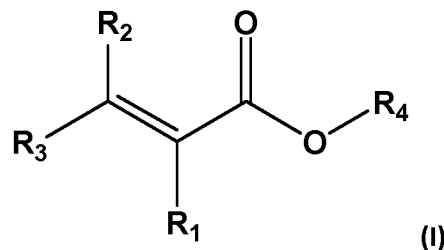
Du point de vue de la résistance au roulement, le compromis de propriétés précité a pu être
amélioré grâce à l'emploi de nouveaux mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et
une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de
30 compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant
dans la composition de pneumatique. Par exemple, les documents WO 2016/102480 et
WO 2016/102483 proposent d'utiliser un dérivé d'acrylate polyfonctionnel et un peroxyde dans
des compositions à base d'élastomère diénique.

35 Ainsi, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour améliorer d'avantage la résistance
au roulement sans pénaliser la rigidité.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert que l'utilisation de dérivés d'acrylate
spécifiques dans une composition comprenant un copolymère statistique particulier comprenant
40 des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, permet d'améliorer la résistance au
roulement et le renforcement, sans pénaliser la rigidité de la composition.

Ainsi, la présente invention a notamment pour objet un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base de :

- une matrice élastomérique comprenant majoritairement un copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant comprise dans un domaine allant de 50% à 95%,
- au moins un peroxyde, et
- au moins un dérivé d'acrylate de formule (I)



dans laquelle :

- R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné en C₁-C₈ choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R₂ et R₃ pouvant former ensemble un cycle non aromatique,
- R₄ représente un groupement hydrocarboné en C₁-C₃₀ choisi parmi les groupes alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, et éventuellement interrompus et/ou substitués par un ou plusieurs hétéroatomes.

I- DÉFINITIONS

Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

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

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

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant

de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on décrit un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on décrit également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

5 Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande
10 masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. De préférence par majoritaire, on entend présent à plus de 50%, de préférence plus de 60%, 70%, 80%, 90%, et
15 plus préférentiellement le composé « majoritaire » représente 100%.

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

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Matrice élastomérique

La composition du pneumatique selon l'invention a comme caractéristique essentielle de
25 comprendre une matrice élastomérique comprenant majoritairement un copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées (également appelé dans la présente « le copolymère »), la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant comprise dans un domaine allant de 50% à 95%.

30 Selon l'invention, les unités diéniques conjuguées sont de préférence choisies dans le groupe constitué par les unités butadiènes, les unités isoprènes et les mélanges de ces unités diéniques conjuguées. De préférence encore, les unités diéniques conjuguées sont majoritairement, voire préférentiellement exclusivement, des unités butadiène.

35 Avantageusement, la microstructure du copolymère est homogène. Un copolymère est de microstructure homogène lorsque pour chacune de ces unités, à chaque instant de polymérisation, les concentrations dans la chaîne sont identiques ou quasi-identiques. Ainsi, pour chacune de ces unités, à un instant donné, la concentration est identique ou quasi-identique à sa
40 concentration à l'instant juste avant et après, et ainsi à tout instant de la polymérisation. Dans l'expression « la concentration est identique ou quasi-identique à », par « quasi-identique », on entend, au sens de la présente invention, une variation inférieure à 2% molaire.

En particulier, dans le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées la concentration molaire en chacune de ces unités est constante tout le long de la chaîne du copolymère. Ainsi, pour un nombre représentatif d'unités successives définissant un segment, présent en début, milieu, fin ou en tout autre endroit de la chaîne du copolymère, la concentration en unités éthylène et unités diéniques conjuguées est identique ou quasi-identique dans chaque segment. Un enchaînement de 10 unités peut-être un nombre représentatif.

Avantageusement, la concentration en unités éthylène et en unités diéniques conjuguées (de préférence en unités butadiéniques) est identique ou quasi-identique tout le long de la chaîne du copolymère. La concentration en chacune des unités va pouvoir être déterminée à l'avance en fonction de la nature du système catalytique choisi et des conditions opératoires (concentrations et pression monomères notamment).

De manière avantageuse, la fraction molaire des unités éthylène, dans le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, est comprise dans un domaine allant de 60% à 90%, de préférence de 65% à 85%.

La fraction molaire d'unités diéniques conjuguées (de préférence d'unité butadiène) dans le copolymère est inférieure ou égale à 50%. De préférence, elle est comprise dans un domaine allant de 5% à 50%, de préférence de 10% à 40%, de préférence de 15% à 35%.

Selon l'invention, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées peut comprendre des unités *trans*-1,2-cyclohexane. Lorsque le copolymère comprend des unités *trans*-1,2-cyclohexane, la fraction molaire d'unités *trans*-1,2-cyclohexane dans le copolymère est de préférence comprise entre 0% et 25%, de préférence de 1% à 10%, de préférence encore de 1% à 5%.

Selon l'invention, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées peut comprendre des unités vinyloaromatiques. A titre d'unité vinyloaromatique convient par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène. Avantageusement, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées ne comprend pas d'unité vinyloaromatique.

Avantageusement, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées présente une masse M_n allant de 20 000 g/mol à 1 500 000 g/mol, plus préférentiellement allant de 60 000 g/mol à 250 000 g/mol.

Avantageusement également, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées présente un indice de polymolécularité qui est inférieur à 2,5. De

préférence, l'indice I_p desdits copolymères est inférieur à 2 et, à titre encore plus préférentiel, cet indice I_p est inférieur ou égal à 1,9. A l'instar des masses moléculaires M_n , les indices de polymolécularité I_p ont été déterminés dans la présente demande par chromatographie d'exclusion stérique.

5

Avantageusement également, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées présente une température de transition vitreuse T_g qui est inférieure à 25°C. Plus précisément, ces copolymères peuvent par exemple présenter une température T_g comprise entre -45 °C et -20 °C.

10

Avantageusement également, lorsque le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées comprend en outre des unités trans-1,2-cyclohexane, le copolymère présente une cristallinité inférieure à 25%, plus avantageusement inférieure à 15%, encore plus avantageusement inférieure à 10%.

15

Les techniques utilisées pour la détermination des fractions molaires, des masses moléculaires, des températures de transitions vitreuses et de la cristallinité sont décrites ci-après dans les exemples.

20

Les copolymères statistiques comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être obtenu selon des méthodes de synthèse connues, notamment celles décrites dans les documents EP 1 092 731, EP 1 554 321, EP 1 656 400, EP 1 829 901, EP 1 954 705, EP 1 957 506, FR 3 045 612 ou FR 3 045 613.

25

Selon l'invention, de manière avantageuse, la matrice élastomérique comprend uniquement, à titre d'élastomère, le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées.

30

Alternativement, la matrice élastomérique peut comprendre en outre un élastomère diénique différent du copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées (également appelé dans la présente « l'autre élastomère »). L'autre élastomère, lorsqu'il est présent, est minoritaire, c'est à dire qu'il représente moins de 50%, 40%, 30%, 20%, voire moins de 10% en poids de la matrice élastomérique.

35

L'autre élastomère de la matrice élastomérique du pneumatique selon l'invention est choisi 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

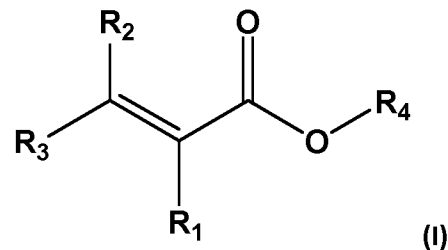
40

par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les

copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

II-2 Dérivé d'acrylate

- 5 Le pneumatique selon l'invention comprend une composition qui comprend au moins un dérivé d'acrylate de formule (I)



dans laquelle :

- 10 ○ R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné en C₁-C₈ choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R₂ et R₃ pouvant former ensemble un cycle non aromatique,
- 15 ○ R₄ représente un groupement hydrocarboné en C₁-C₃₀ choisi parmi les groupes alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, et éventuellement interrompus et/ou substitués par un ou plusieurs hétéroatomes.

20 Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle comprenant un ou plusieurs cycles.

Par groupement ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne.

30 Par groupement ou chaîne hydrocarboné(e) substitué(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant lié au groupement ou à la chaîne hydrocarboné(e) par une liaison covalente sans interrompre le groupement ou la chaîne hydrocarboné(e).

Lorsque R₄ comprend un groupement hydrocarboné cyclique, il peut s'agir d'un groupement hydrocarboné cyclique non-aromatique ou aromatique.

- 35 Le ou les hétéroatomes des radicaux R₁, R₂, R₃ et R₄ peuvent être des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote, de phosphore ou de silicium, de préférence des atomes d'oxygène ou d'azote.

Préférentiellement, R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle. Plus préférentiellement, R₁, R₂ et R₃ peuvent représenter chacun un atome d'hydrogène. Alternativement, R₂ et R₃ peuvent représenter chacun un atome d'hydrogène et R₁ représente un groupe méthyle.

5

Quel que soit les groupement R₁, R₂ et R₃, R₄ représente avantageusement un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₃-C₃₀, éventuellement interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote, de préférence d'oxygène. De préférence encore, R₄ représente un alkyle linéaire ou ramifié en C₅-C₂₀, de préférence en C₆-C₁₆, éventuellement interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote, de préférence d'oxygène. Selon un mode de réalisation avantageux, R₄ n'est pas interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs hétéroatomes. Selon un autre mode de réalisation avantageux, R₄ est interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote, de préférence d'oxygène.

15

De manière avantageuse, le dérivé d'acrylate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate de polycaprolactone, le (méth)acrylate d'isophoryle, le (méth)acrylate de tertio-butyle cyclohexyle, le (méth)acrylate de 4-acétoxyphenethyle, le 4-acryloylmorpholine, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate de tert-butyle, le 2-propyl(méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de 2-[[butylamino]carbonyloxy]éthyle, le (méth)acrylate de 2-carboxyéthyle, le (méth)acrylate d'oligo-2-carboxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle, le (méth)acrylate de di(éthylène glycol) éthyl éther, le (méth)acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, le (méth)acrylate de 3-(diméthylamino)propyle, le (méth)acrylate d'éthylène glycol dicyclopentényle, le (méth)acrylate d'éthylène glycol méthyl éther, le (méth)acrylate d'éthylène glycol phényl éther, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate d'hexyle, le (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-phénoxypropyle, le (méth)acrylate d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isodecyle, le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'octadecyle, le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther, le (méth)acrylate de poly(propylène glycol), le N-Propyl(méth)acrylamide, le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle, le (méth)acrylate de 2-tétrahydropyranyl, le (méth)acrylate de 3,5,5-triméthylhexyle, le (méth)acrylate de 10-undecenyle, le (méth)acrylate de nonyl phenol éthoxylé, le (méth)acrylate de nonyl phenol propoxylé, le (méth)acrylate de phénoxyéthyle, le mono(méth)acrylate de nonylphenol éthoxylé, le mono(méth)acrylate de nonylphenol propoxylé, le (méth)acrylate d'o-phenylphénoxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-[[butylamino]carbonyloxy]éthyle, le (méth)acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyle, le (méth)acrylate d'octyl decyle, le (méth)acrylate d'isodecyle, le (méth)acrylate de néopentylglycol monométhyl éther propoxylé, le (méth)acrylate de tricyclodécane méthanol et leurs mélanges.

40

De préférence encore, le dérivé d'acrylate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de polycaprolactone, l'acrylate d'isophoryle,

l'acrylate de tertibutyle cyclohexyle, l'acrylate de 4-acétoxyphenethyle, le 4-acryloylmorpholine, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le 2-propylacrylate de benzyle, le acrylate de 2-[[[butylamino)carbonyl]oxy]éthyle, l'acrylate de 2-carboxyéthyle, l'acrylate d'oligo-2-carboxyéthyle, l'acrylate de 2-(diéthylamino)éthyle, l'acrylate de di(éthylène glycol) éthyl éther, l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, l'acrylate de 3-(diméthylamino)propyle, l'acrylate d'éthylène glycol dicyclopentényle, l'acrylate d'éthylène glycol méthyl éther, l'acrylate d'éthylène glycol phényl éther, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxy-3-phénoxypropyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'isodecyle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate d'octadecyle, l'acrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther, l'acrylate de poly(propylène glycol), le N-Propylacrylamide, l'acrylate de tétrahydrofurfuryle, l'acrylate de 2-tétrahydropyranyle, l'acrylate de 3,5,5-triméthylhexyle, l'acrylate de 10-undecenyle, l'acrylate de nonyl phenol éthoxylé, l'acrylate de nonyl phenol propoxylé, l'acrylate de phénoxyéthyle, le monoacrylate de nonylphenol éthoxylé, le monoacrylate de nonylphenol propoxylé, l'acrylate d'ortho-phenylphénoxyéthyle, l'acrylate de 2-[[[butylamino)carbonyl]oxy]éthyle, l'acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy) éthyle, l'acrylate d'octyl decyle, l'acrylate d'isodecyle, l'acrylate de néopentylglycol monométhyl éther propoxylé, l'acrylate de tricyclodécane méthanol et leurs mélanges.

A titre d'exemple de dérivé d'acrylate de formule (I) disponible dans le commerce, on peut citer ceux de la société SIGMA-ALDRICH : l'acrylate de lauryle (LA) ; ceux de la société RAHN AG sous les dénominations GENOMER 1117, 1119, 1120, 1121, 1122 ou sous la dénomination MIRAMER M120, M130, M140, M164, M166, M170 ; ceux de la société IGM RESINS, sous la dénomination PHOTOMER 4003, 4012, 4035, 4039, 4066, 4135, 4141, 4142, 4184, 4211, 4808, 4810, 4812, 8127 ; ou encore ceux de la société sous la dénomination SARTOMER SR217, SR256, SR257C, SR285, SR335, SR336, SR339, SR395, SR410, SR420, SR440, SR484, SR489, SR495B, SR504D, SR506D, SR531, SR586, SR587, SR9075.

Dans la composition de pneumatique selon l'invention, la quantité de dérivé d'acrylate de formule (I), dans la composition du pneumatique selon l'invention, est de préférence comprise dans un domaine allant de 5 à 50 pce, de préférence de 5 à 30 pce, de préférence de plus de 5 à 25 pce, de préférence de 10 à 25 pce.

II-3 Peroxyde

En plus de la matrice élastomérique et du dérivé d'acrylate précédemment décrits, la composition de caoutchouc du pneumatique de l'invention utilise un peroxyde, qui peut être tout peroxyde connu de l'homme de l'art.

Parmi les peroxydes, bien connus de l'homme de l'art, il est préférable d'utiliser pour l'invention un peroxyde choisi dans la famille des peroxydes organiques. Ainsi, avantageusement, le peroxyde est un peroxyde organique.

Par « peroxyde organique », on entend un composé organique, c'est-à-dire contenant du carbone, comportant un groupe -O-O- (deux atomes d'oxygène liés par une liaison covalente simple).

- 5 Avantageusement, le peroxyde organique est choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les monoperoxycarbonates, les peroxydes de diacycle, les peroxycétales, les peroxyesters, et leurs mélanges.

De préférence, les peroxydes de dialkyle sont choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-t-butyle, peroxyde de t-butylcumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-amylperoxy)-hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexyne-3, α,α' -di-[(t-butylperoxy)isopropyl] benzène, le α,α' -di-[(t-amylperoxy)isopropyl] benzène, le peroxyde de di-t-amyle, le 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)isopropyl]benzène, le 1,3-diméthyl-3-(t-butylperoxy)butanol, le 1,3-diméthyl-3-(t-amylperoxy) butanol, et leurs mélanges.

Certains monoperoxycarbonates tels que le OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le OO-tert-butyl-O-isopropyl monoperoxycarbonate, le OO-tert-amyl-O-2-éthyl hexyl monoperoxycarbonate, et leurs mélanges, peuvent également être utilisés.

20

Parmi les peroxydes de diacycles, le peroxyde préféré est le peroxyde de benzoyle.

Parmi les peroxycétales, les peroxydes préférés sont choisis dans le groupe constitué par le 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 4,4-di-(t-butylperoxy)valérate de n-butyle, le 3,3-di-(t-butylperoxy)butyrate d'éthyle, le 2,2-di-(t-amylperoxy)-propane, le 3,6,9-triethyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxyonane (ou peroxyde de méthyl éthyl cétone trimère cyclique), le 3,3,5,7,7-pentaméthyl-1,2,4-trioxepane, le 4,4-bis(t-amylperoxy)valérate de n-butyle, le 3,3-di(t-amylperoxy)butyrate d'éthyle, le 1,1-di(t-butylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di(t-amylperoxy)cyclohexane, et leurs mélanges.

30

De préférence, les peroxyesters sont choisis dans le groupe constitué par le tert-butylperoxybenzoate, le tert-butyleperoxy-2-ethylhexanoate, le tert-butyleperoxy-3,5,5-triméthylehexanoate et leurs mélanges.

35

De préférence, le peroxyde organique est choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, les peroxydes d'aryle ou de diaryle, le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyle, le peroxyde de tertbutylcumyle, le 2,5-bis(tertbutylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy) valérate, le OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et leurs, encore plus préférentiellement dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, le n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy)-valérate, le OO-(t-butyl) O-(2-

40

éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et leurs mélanges.

5 Dans la composition de pneumatique selon l'invention, la quantité de peroxyde est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce. Plus préférentiellement, la quantité de peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 4 pce.

10 Il existe dans le commerce divers produits conditionnés, connus sous leurs marques de fabrique; on peut citer:-le « Dicup » de la société Hercules Powder Co., le « Perkadox Y12 » de la Societe Noury van der Lande, le « Peroximon F40 » de la société Montecatini Edison S.p.A., le « Trigonox » de la Societe Noury van der Lande, le « Varox » de la société R.T.Vanderbilt Co., ou encore le « Luperko », de la société Wallace & Tiernan, Inc.

15

II-4 Charge renforçante

La composition du pneumatique selon l'invention ne nécessite pas de charge renforçante, ce qui est l'un de ses avantages puisque cela permet de réduire fortement l'hystérèse de la composition, et ainsi la résistance au roulement du pneumatique.

20

Ainsi, de préférence, la composition du pneumatique selon l'invention ne comprend pas de charge renforçante ou en comprend moins de 160 pce.

25

Avantageusement, la composition du pneumatique peut comprendre de 5 à 120 pce, de préférence de 5 à 65 pce, de préférence de 5 à 60, pce, de préférence de 10 à 55 pce, de charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

30

La charge renforçante peut être une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

35

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. 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 D-1765-2017), 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 disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

40

Comme exemple de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO2006/069792-A1, WO2006/069793-A1, WO2008/003434-A1 et WO2008/003435-A1.

- 5 Par « charge inorganique renforçante », doit être entendue ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore 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 pneumatiques. De
10 manière connue, certaines charges inorganiques renforçantes peuvent se caractériser notamment par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à leur surface.

- Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO₂) ou du type alumineux, en particulier l'alumine
15 (Al₂O₃). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g.

- 20 Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, la surface spécifique BET de la charge inorganique est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage sous vide:
25 une heure à 160°C - domaine de pression relative p/p₀ : 0,05 à 0,17]. Par ailleurs, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

- 30 On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil[®] 5000GR »,
35 « Ultrasil[®] 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil[®] 1085GR », « Zeosil[®] 1115 MP », « Zeosil[®] 1165MP », « Zeosil[®] Premium 200MP », « Zeosil[®] HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil[®] VN2GR », « Ultrasil[®] VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil[®] 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil
40 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

À titre d'autres exemples de charges inorganiques susceptibles d'être utilisées dans les compositions de caoutchouc de l'invention peuvent être encore cités les charges minérales du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al_2O_3), des oxydes d'aluminium, des hydroxydes d'aluminium, des aluminosilicates, des oxydes de titane, des carbures ou nitrures de silicium, tous du type renforçants tels que décrits par exemple dans les demandes WO99/28376-A2, WO00/73372-A1, WO02/053634-A1, WO2004/003067-A1, WO2004/056915-A2, US6610261-B1 et US6747087-B2. On peut citer notamment les aluminés « BaikaloX A125 » ou « CR125 » (société Baikowski), « APA-100RDX » (Condéa), « Aluminoxid C » (Evonik) ou « AKP-G015 » (Sumitomo Chemicals).

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 ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices telles que

L'homme du métier comprendra qu'en remplacement de la charge inorganique renforçante décrite ci-dessus, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante d'une autre nature serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la 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 cette charge renforçante et l'élastomère diénique. À titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou des noirs de carbone modifiés par de la silice, tels que, à titre non limitatif, les charges de type « Ecoblack® » de la série CRX2000 » ou de la série « CRX4000 » de la société Cabot Corporation.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser 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. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la

société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle)commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

5

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits.

10

Lorsqu'une charge inorganique est utilisée, la teneur en agent de couplage dans la composition du pneumatique selon de l'invention est avantageusement inférieure ou égale à 10 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 renforçante. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 7,5 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 3 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique renforçante utilisé dans la composition de l'invention.

15

De préférence, la charge renforçante de la composition de caoutchouc du pneumatique selon l'invention comprend un noir de carbone, une silice ou un de leurs mélanges. Plus préférentiellement encore la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone. La charge renforçante peut comprendre par exemple de 50 à 100% en masse de noir de carbone, de préférence de 55 à 90% en masse, de préférence de 60 à 80% en masse. De manière particulièrement avantageuse, la charge renforçante comprend exclusivement du noir de carbone.

25

Avantageusement, le taux de charge renforçante, de préférence la charge renforçante comprenant majoritairement du noir de carbone, dans la composition du pneumatique selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 10 à 55 pce, de préférence de 15 à 50 pce, de préférence 20 à 45 pce.

30

II-5 Système de vulcanisation

La composition du pneumatique selon l'invention ne nécessite pas de système de vulcanisation, ce qui est l'un de ses avantages puisque cela permet de simplifier la formule, et la préparation de la composition. Si cependant un système de vulcanisation est présent dans la composition, il l'est préférentiellement dans de faibles quantités.

35

Le système de vulcanisation proprement dit est habituellement à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

40

Le soufre moléculaire (ou de manière équivalente les agents donneurs de soufre moléculaire), lorsqu'il est utilisé, l'est à un taux préférentiellement inférieur à 0,5 pce.

5 Ainsi, de manière très préférentielle, la composition ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation ou en contient moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,3 pce, de préférence encore moins de 0,1 pce. De préférence encore, la composition du pneumatique selon l'invention ne contient pas de soufre moléculaire ou d'agent
10 donneur de soufre en tant qu'agent de vulcanisation.

Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut
15 utiliser en particulier tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-
20 mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyl-dithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

Si un accélérateur est utilisé, il l'est à des taux tels que ceux pratiqués par l'homme du métier des
25 compositions vulcanisées pour pneumatique. Néanmoins, la composition du pneumatique selon l'invention est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur de vulcanisation.

II-6 Autres additifs possibles

Les compositions de caoutchouc du pneumatique selon l'invention peuvent comporter
30 optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

35 De préférence, la composition du pneumatique de l'invention est dépourvue d'agent anti-oxydant.

Selon un mode préférentiel, la composition du pneumatique de l'invention est dépourvue d'agent
40 plastifiant. De manière alternative et selon un mode de réalisation également préférentiel, la composition selon l'invention comporte en outre un agent plastifiant. De préférence cet agent

plastifiant est une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux.

II-7 Pneumatiques

5 La présente invention a également pour objet, un article de caoutchouc finis ou semi-finis, ainsi qu'un pneumatique, comprenant une composition conforme à la présente invention.

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

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

- 15 • La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet
20 au bourrelet.
- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et
25 intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

30 La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes et aux bandes de roulement de pneumatique.

Aussi, dans le pneumatique selon la présente invention la composition peut être présente dans la bande de roulement et/ou au moins une couche interne du pneumatique. Selon l'invention, la
35 couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordure, les gommes de bourrage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de
40 découplage et les combinaisons de ces couches internes.

L'invention concerne les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, les articles en caoutchouc, tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

5 II-8 Préparation des compositions de caoutchouc

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

- 10 - une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges éventuelles, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut
15 être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.
- 20 - une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques
25 minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

30 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 sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique ou une couche interne pour véhicule tourisme. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

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

40 La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

III- EXEMPLES

III-1 Mesures et tests utilisés

Détermination des masses molaires : Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique des copolymères

5 a) Pour les copolymères solubles à température ambiante dans le tétrahydrofurane (THF), on a déterminé les masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF. On a injecté les échantillons à l'aide d'un injecteur " Waters 717 " et d'une pompe " Waters 515 HPLC " à un débit de 1 ml.min^{-1} dans une série de colonnes " Polymer Laboratories ". Cette série de colonnes, placée dans une enceinte thermostatée à 45°C , est composée de :

- 10 - 1 précolonne PL Gel $5 \mu\text{m}$,
- 2 colonnes PL Gel $5 \mu\text{m}$ Mixte C,
- 1 colonne PL Gel $5 \mu\text{m}$ -500 Å.

15 On a réalisé la détection à l'aide d'un réfractomètre " Waters 410 ". On a déterminé les masses molaires par calibration universelle en utilisant des étalons de polystyrène certifiés par " Polymer Laboratories " et une double détection avec réfractomètre et couplage au viscosimètre.

20 Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux de type Polystyrène les différentes masses moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité calculé ($I_p = M_w/M_n$).

25 b) Pour les copolymères insolubles à température ambiante dans le tétrahydrofurane, les masses molaires ont été déterminées dans le 1,2,4- trichlorobenzène. On les a tout d'abord dissous à chaud (4 h 00 à 150°C), puis on les a injectés à 150°C avec un débit de 1 ml.min^{-1} dans un chromatographe " Waters Alliance GPCV 2000 " équipé de trois colonnes " Styragel " (2 colonnes " HT6E " et 1 colonne " HT2 "). On a effectué la détection à l'aide d'un réfractomètre " Waters ". On a déterminé les masses molaires par calibration relative en utilisant des étalons polystyrène certifiés par " Polymer Laboratories ".

30

Détermination des fractions molaires

35 On se reportera à l'article « Investigation of ethylene/butadiene copolymers microstructure by ^1H and ^{13}C NMR, Llauro M. F., Monnet C., Barbotin F., Monteil V., Spitz R., Boisson C., Macromolecules 2001,34, 6304-6311 », pour une description détaillée des techniques de RMN ^1H et de RMN ^{13}C qui ont été précisément utilisées dans la présente demande pour déterminer les fractions molaires des unités éthylène, unités diéniques conjuguées et des éventuelles unités *trans*-1,2 cyclohexane.

Détermination de la cristallinité

40 La mesure de cristallinité se fait par comparaison de l'enthalpie de fusion observée dans le cas des EBR. Ce phénomène endothermique est observé lors de l'analyse du thermogramme de la mesure

DSC (Differential Scanning Calorimetry). La mesure se fait par balayage aller/retour de -150°C à 200°C sous atmosphère inerte (hélium) avec une rampe de 20°C/min.

Le signal correspondant au phénomène endothermique (fusion) est intégré et le taux de cristallinité est le rapport entre l'enthalpie mesurée et celle du polyéthylène parfaitement cristallin (290J/g).

$\% \text{Cristallinité} = (\text{Enthalpie mesurée en J/g}) / (\text{enthalpie théorique d'un polyéthylène 100\% cristallin en J/g})$.

Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse, T_g , est mesurée dans la présente demande par la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil de dénomination « Setaram DSC 131 ». Le programme de température utilisé correspond à une montée en température de -120°C à 150°C à la vitesse de 10°C/min. On pourra se référer à la méthode décrite dans la demande WO 2007/054224 (page 11).

Propriétés dynamiques (après cuisson): Essai de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en première élongation les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 50%, 100% et 300% d'allongement notés respectivement M50, M100 et M300.

Les essais d'allongement rupture (AR%) et de contrainte rupture (CR) sont basées sur la norme NF ISO 37 de Décembre 2005 sur une éprouvette haltère de type H2 et sont mesurés à une vitesse de traction de 500 mm/min. L'allongement rupture est exprimé en % d'allongement. La contrainte rupture est exprimée en MPa.

Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Les propriétés dynamiques $G^*(25\%)$ et $\tan(\delta)_{\text{max}}$ à 60°C sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition réticulée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions définies de température par exemple à 60°C selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation

de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G^* et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$, ainsi que le module complexe de cisaillement dynamique G^* à 25% de déformation, à 60°C.

5

Rhéométrie

Les mesures sont effectuées à une température donnée (par exemple 140°C) avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, ΔCouple , en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme
10 DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : T_0 est le délai d'induction (exprimé en min), c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de réticulation ; t_α (par exemple t_{95}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$ (par exemple 95%), c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 95%) de l'écart entre les couples minimum et maximum. Plus la valeur de t_α est faible, plus la
15 composition aura réticulé rapidement, c'est-à-dire que la cuisson aura été rapide.

III-2 Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur à palettes (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve
20 est d'environ 90°C, successivement, l'élastomère, la charge renforçante, le dérivé d'acrylate ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C.

25 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le système de réticulation (peroxyde ou soufre selon le cas), sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 23°C ou 50°C respectivement, en mélangeant le tout (phase productive) dans un outil à cylindre pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

30 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

III-3 Essais de compositions de caoutchouc

III-3.1 Effet de la nature du système de réticulation

35 Les exemples présentés ci-dessous ont notamment pour objet de comparer l'effet de la substitution d'un système classique de vulcanisation par un système de à base d'un dérivé d'acrylate et de peroxyde.

40 Trois compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué au point III-2 ci-dessus : une composition témoin T1 qui diffère de la composition conforme à l'invention (C1) par la nature du système de réticulation, et une composition témoin T2 qui diffère de la composition conforme à

l'invention (C1) par l'absence de dérivé d'acrylate conforme à l'invention. Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le Tableau 1 ci-après.

5 Les résultats de $G^*25\%$ à 60°C , M300 et $\tan(\delta)_{\text{max}}$ sont présentés en « base 100 » par rapport à la composition témoin T1. Pour les valeurs de $G^*25\%$ à 60°C et M300, plus la valeur est élevée, plus le résultat est amélioré. Par ailleurs, plus la valeur plus de $\tan(\delta)_{\text{max}}$ à 60°C base 100 est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée.

Tableau 1

	T1	T2	C1
EBR (1)	100	100	100
N234 (2)	40	40	40
Peroxyde (3)	-	4	4
LA (4)	-	-	24,1
Soufre	1	-	-
CBS (5)	1	-	-
ZnO (6)	2.5	-	-
Acide stéarique (7)	1	-	-
t95 à 140°C (min)	55	23	28,5
$G^*25\%$ à 60°C	100	122	92
Tan(δ) max 60°C	100	95	68
M300	100	85	129

- 10 (1) Copolymère éthylène-butadiène à 80% molaire de motifs éthylénique préparé selon un procédé de polymérisation d'éthylène et de butadiène conforme à l'exemple 4-2 du brevet EP 1 954 705 B1 au nom des Demanderesses, le temps de polymérisation étant ajusté de manière à obtenir une masse molaire $M_n = 153\ 000$ g/mol avec un indice de polydispersité égal à 1.9
- (2) Noir de carbone N234 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)
- 15 (3) 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane (« Luperox 231 » de la société Arkema)
- (4) Acrylate de lauryle de la société Sigma-Aldrich
- (5) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)
- (6) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)
- (7) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)

20

Ces résultats montrent que la substitution d'un système de vulcanisation classique par un système de réticulation à base de peroxyde et d'un dérivé d'acrylate conforme à l'invention permet d'accélérer la vitesse de réticulation, d'améliorer la résistance au roulement et le renforcement de la composition, tout en conservant un niveau de rigidité acceptable pour une utilisation en pneumatique.

25

III-3.2 Effet de la nature de la matrice élastomérique

D'autres exemples ont été réalisés afin de comparer l'effet de la substitution d'une matrice élastomérique à base de caoutchouc naturel et de polybutadiène par un copolymère comprenant

30 des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées.

Une composition témoin T3 a ainsi été préparée comme indiqué au point III-2 ci-dessus afin de la comparer à la composition conforme à l'invention (C1) ci-dessus. Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le Tableau 2 ci-après.

5

Les résultats de CR, G*25% à 60°C et tan(δ)max sont présentés en « base 100 » par rapport à la composition témoin T3. Pour les valeurs de CR et G*25% à 60°C, plus la valeur est élevée, plus le résultat est amélioré. Par ailleurs, plus la valeur plus de tan(δ)max à 60°C base 100 est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée.

10

Tableau 2

	T3	C1
NR (8)	75	-
BR (9)	25	-
EBR (1)	-	100
N234 (2)	40	40
Peroxyde (3)	4	4
LA (4)	-	24,1
CR	100	155
G*25% à 60°C	100	234
Tan(δ) max 60°C	100	69

(1) à (4) : voir Tableau 1 ci-dessus

(8) Caoutchouc naturel

(9) Polybutadiène (Nd) avec 0,7% de 1-2 ; 1,7% de trans 1-4 ; 98% de cis 1-4 (Tg = - 105°C) (« Buna CB24 » de la société Arlanxeo)

15

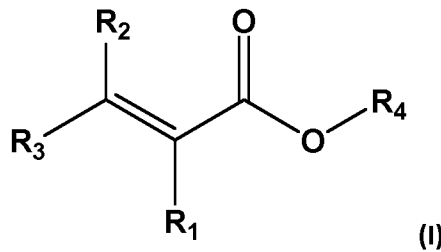
Ces résultats montrent que l'utilisation de dérivés d'acrylate conformes à l'invention, dans une matrice élastomérique à base d'un copolymère comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, et un système de réticulation à base de peroxyde, permet d'améliorer les propriétés mécaniques, la rigidité et la résistance au roulement par rapport à une composition comprenant une matrice élastomérique conventionnelle.

20

REVENDEICATIONS

1. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base :

- d'une matrice élastomérique comprenant majoritairement un copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant comprise dans un domaine allant de 50% à 95%,
- au moins un peroxyde, et
- au moins un dérivé d'acrylate de formule (I)



dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné en C_1 - C_8 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_2 et R_3 pouvant former ensemble un cycle non aromatique,
- R_4 représente un groupement hydrocarboné en C_1 - C_{30} choisi parmi les groupes alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, et éventuellement interrompus et/ou substitués par un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel les unités diéniques conjuguées sont choisies dans le groupe constitué par les unités butadiènes, les unités isoprènes et les mélanges de ces unités diéniques conjuguées, de préférence les unités diéniques conjuguées sont majoritairement des unités butadiène.

3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère statistique comprenant des unités éthylène et des unités diéniques conjuguées est comprise dans un domaine allant de 60% à 90%, de préférence de 65% à 85%.

4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R_1 , R_2 et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène.

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel R_1 représente un groupe méthyle, et R_2 et R_3 représentent chacun un atome d'hydrogène.

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R_4 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_3 - C_{30} , éventuellement interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote.

5 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le dérivé
d'acrylate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le (méth)acrylate de lauryle, le
(méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate de polycaprolactone, le (méth)acrylate d'isophoryle,
le (méth)acrylate de tertibutyle cyclohexyle, le (méth)acrylate de 4-acétoxyphenéthyle, le 4-
10 acryloylmorpholine, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate de tert-butyle, le 2-
propyl(méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de 2-[[[butylamino]carbonyl]oxy]éthyle, le
(méth)acrylate de 2-carboxyéthyle, le (méth)acrylate d'oligo-2-carboxyéthyle, le (méth)acrylate
de 2-(diéthylamino)éthyle, le (méth)acrylate de di(éthylène glycol) éthyl éther, le (méth)acrylate
de 2-(diméthylamino)éthyle, le (méth)acrylate de 3-(diméthylamino)propyle, le (méth)acrylate
d'éthylène glycol dicyclopentényle, le (méth)acrylate d'éthylène glycol méthyl éther, le
15 (méth)acrylate d'éthylène glycol phényl éther, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le
(méth)acrylate d'hexyle, le (méth)acrylate de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylate de 2-
hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-phénoxypropyle, le (méth)acrylate
d'hydroxypropyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate
d'isodecyle, le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'octadecyle, le (méth)acrylate de
20 poly(éthylène glycol) méthyl éther, le (méth)acrylate de poly(propylène glycol), le N-
Propyl(méth)acrylamide, le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle, le (méth)acrylate de 2-
tétrahydropyranyle, le (méth)acrylate de 3,5,5-triméthylhexyle, le (méth)acrylate de 10-
undecenyle, le (méth)acrylate de nonyl phenol éthoxylé, le (méth)acrylate de nonyl phenol
propoxylé, le (méth)acrylate de phénoxyéthyle, le mono(méth)acrylate de nonylphenol éthoxylé,
25 le mono(méth)acrylate de nonylphenol propoxylé, le (méth)acrylate d'o-phenylphénoxyéthyle, le
(méth)acrylate de 2-[[[butylamino]carbonyl]oxy]éthyle, le (méth)acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy)
éthyle, le (méth)acrylate d'octyl decyle, le (méth)acrylate d'isodecyle, le (méth)acrylate de
néopentylglycol monométhyl éther propoxylé, le (méth)acrylate de tricyclodécane méthanol et
leurs mélanges.

30

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la
quantité du dérivé d'acrylate de formule (I) dans la composition est comprise dans un domaine
allant de 5 à 50 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de préférence de 5
à 30 pce.

35

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le
peroxyde dans la composition est un peroxyde organique.

10. Pneumatique selon la revendication 9, dans lequel le peroxyde organique est choisi dans
40 le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, les peroxydes d'aryle ou de diaryle, le peroxyde
de diacétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyle, le
peroxyde de tertbutylcumyle, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le n-butyl-4,4'-

di(tert-butylperoxy) valérate, le OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, le n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy)-valérate, le OO-(t-butyl) O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et leurs mélanges.

5
10 **11.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité du peroxyde dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 5 pce, de préférence encore de 1 à 4 pce.

15 **12.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition comprend de 5 à 65 pce, de préférence de 10 à 55 pce, de charge renforçante.

13. Pneumatique selon la revendication 12, dans lequel la charge renforçante comprend un noir de carbone, une silice, ou l'un de leurs mélanges, et de préférence la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.

20 **14.** Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la composition définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13 est présente dans la bande de roulement et/ou au moins une couche interne dudit pneumatique.

25 **15.** Pneumatique selon la revendication 14, dans lequel la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordure, les gommes de bourrage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/071645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/04</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/101</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/14</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K; B60C; C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018109312 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 21 June 2018 (2018-06-21) claims 1-6; table 3	1-15
A	FR 3012147 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 April 2015 (2015-04-24) claims 1-6; table 1	1-15
A	EP 2671897 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 11 December 2013 (2013-12-11) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 October 2019		Date of mailing of the international search report 31 October 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Höfler, Thomas Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/071645

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018109312	A1	21 June 2018	CN	110099801	A	06 August 2019
				EP	3554848	A1	23 October 2019
				FR	3060592	A1	22 June 2018
				WO	2018109312	A1	21 June 2018

FR	3012147	A1	24 April 2015	CN	105658718	A	08 June 2016
				EP	3060604	A1	31 August 2016
				FR	3012147	A1	24 April 2015
				JP	6545675	B2	17 July 2019
				JP	2016540842	A	28 December 2016
				US	2016243896	A1	25 August 2016
				WO	2015059167	A1	30 April 2015

EP	2671897	A1	11 December 2013	BR	112013019682	A2	11 October 2016
				CN	103476813	A	25 December 2013
				EP	2671897	A1	11 December 2013
				KR	20130115377	A	21 October 2013
				SG	192211	A1	30 September 2013
				US	2014005321	A1	02 January 2014
				WO	2012105271	A1	09 August 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/071645

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08K3/04 C08K5/101 C08K5/14 C08F210/02 C08L23/06 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) C08K B60C C08F Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2018/109312 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 21 juin 2018 (2018-06-21) revendications 1-6; tableau 3 -----	1-15
A	FR 3 012 147 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 avril 2015 (2015-04-24) revendications 1-6; tableau 1 -----	1-15
A	EP 2 671 897 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 11 décembre 2013 (2013-12-11) le document en entier -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 11 octobre 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/10/2019
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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2019/071645

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018109312	A1	21-06-2018	CN 110099801 A	06-08-2019
			EP 3554848 A1	23-10-2019
			FR 3060592 A1	22-06-2018
			WO 2018109312 A1	21-06-2018

FR 3012147	A1	24-04-2015	CN 105658718 A	08-06-2016
			EP 3060604 A1	31-08-2016
			FR 3012147 A1	24-04-2015
			JP 6545675 B2	17-07-2019
			JP 2016540842 A	28-12-2016
			US 2016243896 A1	25-08-2016
			WO 2015059167 A1	30-04-2015

EP 2671897	A1	11-12-2013	BR 112013019682 A2	11-10-2016
			CN 103476813 A	25-12-2013
			EP 2671897 A1	11-12-2013
			KR 20130115377 A	21-10-2013
			SG 192211 A1	30-09-2013
			US 2014005321 A1	02-01-2014
			WO 2012105271 A1	09-08-2012
