

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 juin 2017 (29.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/109017 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 3/36 (2006.01) *C08K 5/549* (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/082278

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2016 (22.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1563050 22 décembre 2015 (22.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **MOUGIN, Catherine**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 09 (FR). **MAYER, Sylvain**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 09 (FR).

(74) Mandataire : **CASALONGA**; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (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.

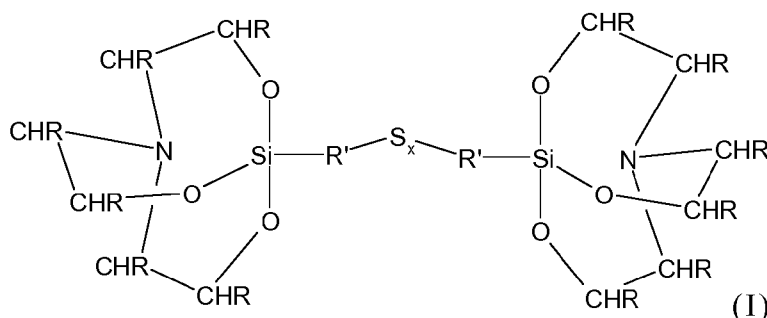
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,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

Publiée :

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

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A PARTICULAR ORGANOSILANE AND AN ORGANIC ACID

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN ORGANOSILANE PARTICULIER ET UN ACIDE ORGANIQUE



(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition based on one or more diene elastomers comprising: i) at least one inorganic reinforcing filler, ii) at least one organosilane of formula (I), iii) at least one organic acid selected from organic acids comprising at least one hydroxyl group, itaconic acid, and salts of these compounds, it being understood that the total content of guanidine compounds in the rubber composition is less than or equal to 1.5 phr. The invention also relates to an inflatable article, in particular a pneumatic tyre, comprising the rubber composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques comprenant : i) au moins une charge renforçante inorganique, ii) au moins un organosilane de formule (I), iii) au moins un acide organique choisi parmi les acides organiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, l'acide itaconique, et les sels de ces composés, étant entendu que la teneur totale dans la composition de caoutchouc en composés guanidines est inférieure ou égale à 1,5 pce. L'invention concerne également un objet pneumatique, en particulier un bandage pneumatique, comprenant la composition de caoutchouc.



WO 2017/109017 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN ORGANOSILANE PARTICULIER ET UN ACIDE ORGANIQUE

5 La présente invention est relative à un pneumatique, et plus précisément à une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication d'un pneumatique.

 Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques comprenant i) au moins une charge renforçante autre que du
10 noir de carbone, ii) au moins un organosilane particulier, et iii) au moins un acide organique particulier.

 L'invention concerne également un objet pneumatique, et en particulier un bandage pneumatique, comprenant la composition de
15 caoutchouc.

 Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues des priorités, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés de résistance à l'usure tout en ayant une hystérèse aussi faible que
20 possible afin de pouvoir les mettre en œuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la composition de pneumatique, tels que par exemple des bandes de roulement, ce afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance à l'usure améliorée sans
25 pénalisation de la résistance au roulement.

 Pour obtenir des propriétés de renforcement optimales conférées par une charge dans une 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,
30 de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où cette charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer

dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

De manière connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des autres charges inorganiques, en particulier des silices.

En effet, pour des raisons d'affinités réciproques, ces particules de charge inorganique 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 inorganique/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 (« processabilité ») plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Par conséquent, il est connu d'utiliser des agents de couplage, comme par exemple des silanes pour assurer la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère au sein de la composition de caoutchouc.

Les silanes utilisés pour ce type d'application sont généralement des dérivés méthoxy- ou éthoxy-silanes qui produisent un dégagement de méthanol ou d'éthanol en réagissant avec les fonctions hydroxyles (-OH) de la silice.

Ces composés organiques volatiles (COV) ne sont pas désirés dans les procédés de fabrication de pneumatiques pour des raisons environnementales. Ainsi, un objectif général est de limiter les émissions de ces COV, en particulier l'éthanol.

Par conséquent, les recherches actuelles visent à utiliser des silanes ne présentant pas de dégagement de COV lors de leur utilisation.

La demande WO 2007/085521 décrit l'utilisation d'un organosilane particulier qui ne présente pas de dégagement de COV lors de son utilisation. De plus, cet organosilane particulier permet de

réduire l'utilisation d'accélérateur de vulcanisation comme les guanidines.

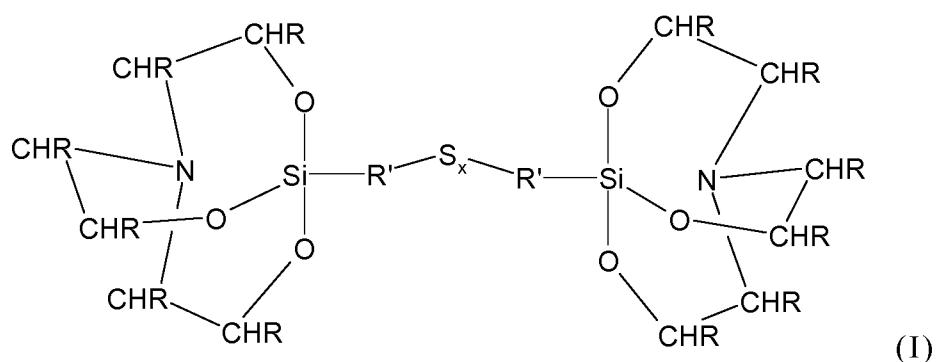
Cependant, les demanderesses ont constaté que l'utilisation d'un tel organosilane augmentait l'hystérèse de l'objet pneumatique par rapport à un objet pneumatique préparé avec un éthoxy-silane.

Par conséquent, il existe un besoin de développer de nouvelles compositions de caoutchouc, utilisable notamment pour la fabrication d'objet pneumatique émettant moins de COV tout en présentant une hystérèse la plus faible possible.

Les demanderesses ont maintenant découvert, de manière surprenante, que l'utilisation d'un acide organique avec l'organosilane particulier évoqué plus haut permettait de préparer une composition de caoutchouc présentant une hystérèse équivalente aux compositions de caoutchouc déjà connues, mais dégageant moins de COV pendant sa préparation et permettant de réduire, voire supprimer l'utilisation d'accélérateur de vulcanisation pendant sa préparation.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques comprenant :

- i) au moins une charge renforçante inorganique,
- ii) au moins un organosilane de formule (I) :



les groupements R, identiques ou différents, étant choisis parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyle en C₁-C₁₂ linéaires, cycliques ou ramifiés, les radicaux aryle substitués ou non, les radicaux alkylaryle substitués ou non, et un groupement carboxyle,

les groupements R', identiques ou différents, étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₃₀ linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, et les radicaux alkylaryle divalents, linéaires ou ramifiés, substitués ou non,

x variant de 1 à 10,

iii) au moins un acide organique choisi parmi les acides organiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, l'acide itaconique, et les sels de ces composés,

étant entendu que la teneur totale dans la composition de caoutchouc en composés guanidines est inférieure ou égale à 1,5 pce.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut être avantageusement utilisée dans un objet pneumatique.

Cet objet pneumatique présente une hystérèse comparable aux objets pneumatiques déjà connus.

Cependant, la préparation de l'objet pneumatique, en particulier l'étape de mélangeage et de vulcanisation dégage moins de COV et ne nécessite pas la présence (ou dans une quantité faible) d'accélérateur de vulcanisation comme les guanidines.

Par conséquent, l'invention a également pour objet, un objet pneumatique, en particulier un bandage pneumatique comprenant la composition de caoutchouc selon l'invention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisations qui suivent.

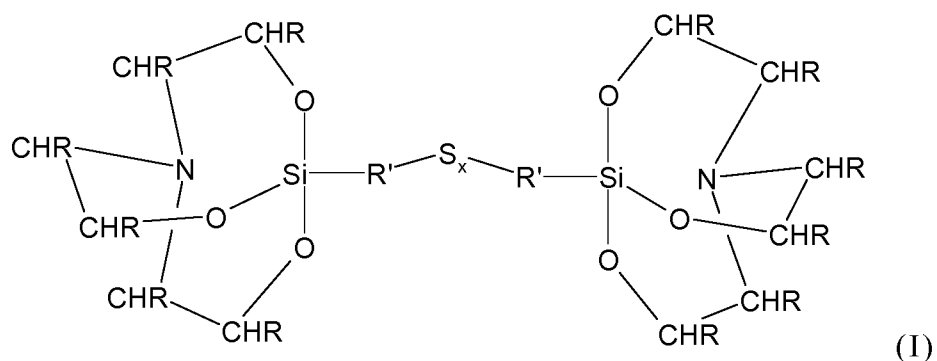
Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids.

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 demande, on entend par « partie pour cent d'élastomère » ou « pce », la partie en poids d'un constituant pour 100 parties en poids du ou des élastomères de la composition de caoutchouc, c'est-à-dire du poids total du ou des élastomères présents dans la composition de caoutchouc. Ainsi, un constituant à 60 pce signifiera par exemple 60 g de ce constituant pour 100 g d'élastomère de la composition de caoutchouc.

Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques comprenant :

- i) au moins une charge renforçante inorganique
- ii) au moins un organosilane de formule (I) :



les groupements R, identiques ou différents, étant choisis parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyle en C₁-C₁₂ linéaires, cycliques ou ramifiés, les radicaux aryle substitués ou non, les radicaux alkylaryle substitués ou non, et un groupement carboxyle,

les groupements R', identiques ou différents, étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₃₀ linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, et les radicaux alkylaryle divalents, linéaires ou ramifiés, substitués ou non,

x variant de 1 à 10,

iii) au moins un acide organique choisi parmi les acides organiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, l'acide itaconique, et les sels de ces composés,

étant entendu que la teneur totale dans la composition de caoutchouc en composés guanidines est inférieure ou égale à 1,5 pce.

Par « composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques », on entend au sens de la présente invention
5 que les élastomères diéniques sont majoritaires parmi l'ensemble des autres élastomères présents dans la composition de caoutchouc, c'est-à-dire que ces élastomères diéniques représentent plus de 50 % en poids de l'ensemble des élastomères présents dans la composition de caoutchouc.

10 Par élastomère diénique, doit être compris de manière connue un élastomère issu au moins en partie, c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère, de monomères diènes.

De manière connue en soi, un monomère diène est un monomère comprenant deux doubles liaisons carbone-carbone,
15 conjuguées ou non.

De manière préférée, le ou les élastomères diéniques de la composition de caoutchouc selon l'invention sont choisis parmi les homopolymères obtenus par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, les copolymères obtenus
20 par copolymérisation d'un ou plusieurs monomères diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs monomères vinyliques aromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone, et les mélanges de ces polymères.

A titre de monomère diène conjugué, on peut citer en particulier l'isoprène, le 1,3-butadiène, le 1-méthylbutadiène, le 2-méthylbutadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-méthyl-1,3-pentadiène, le 3-méthyl-1,3-pentadiène, le 4-méthyl-1,3-pentadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène, le 2-méthyl-1,3-hexadiène, le 3-méthyl-1,3-hexadiène, le 4-méthyl-1,3-hexadiène, le 5-méthyl-1,3-hexadiène,
25 le 2,3-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,4-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène, le 2-neopentylbutadiène, le 1,3-cyclopentadiène, le 1,3-cyclohexadiène, le 1-vinyl-1,3-cyclohexadiène et leur mélange.
30

A titre de monomère vinyle aromatique, on peut citer en particulier le styrène, les méthylstyrènes et notamment l'o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, l'alpha-méthylstyrène, l'alpha-2-diméthylstyrène, l'alpha-4-diméthylstyrène et le diphényléthylène ; les butylstyrènes par exemple le para-tertio-butylstyrène ; les chlorostyrènes par exemple l'o-chlorostyrène, le m-chlorostyrène, le p-chlorostyrène, le 2,4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène et le 2,4,6-trichlorostyrène ; les bromostyrènes par exemple l'o-bromostyrène, le m-bromostyrène, le p-bromostyrène, le 2,4-dibromostyrène, le 2,6-dibromostyrène et le 2,4,6-tribromostyrène ; les fluorostyrènes par exemple l'o-fluorostyrène, le m-fluorostyrène, le p-fluorostyrène, le 2,4-difluorostyrène, le 2,6-difluorostyrène et le 2,4,6-trifluorostyrène ; et le para-hydroxystyrène.

Le ou les élastomères diéniques utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les caoutchoucs naturels (NR) et les polydiènes synthétiques.

Les polydiènes synthétiques sont avantageusement choisis parmi les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Ainsi, de manière particulièrement préférée, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis parmi les caoutchoucs naturels, les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères diéniques, et plus préférentiellement le ou les élastomères diéniques sont choisis parmi les copolymères de butadiène-styrène et les coupages de copolymères de butadiène-styrène et de copolymères de butadiène.

La teneur en élastomères diéniques dans la composition de caoutchouc selon l'invention varie généralement de 60 à 100 pce, de préférence de 70 à 100 pce.

Avantageusement, le ou les élastomères diéniques constituent
5 les seuls élastomères de la composition de caoutchouc, c'est-à-dire que la teneur en élastomères diéniques dans la composition de caoutchouc selon l'invention est de 100 pce.

Le ou les élastomères diéniques de la composition de caoutchouc selon l'invention peuvent avoir toute microstructure qui
10 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.

Le ou les élastomères diéniques de la composition de caoutchouc selon l'invention peuvent par exemple être préparés en
15 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
20 groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que la silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane
25 (tels que décrits par exemple dans US 5 977 238 ou dans WO 2009133068), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans US 6 815 473, US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752).

On peut aussi citer comme élastomères fonctionnels ceux
30 préparés par l'utilisation d'un amorceur fonctionnel, notamment ceux portant une fonction amine ou étain (voir par exemple WO 2010072761).

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

Avantageusement, le ou les élastomères diéniques utilisables selon l'invention ont une température de transition vitreuse (T_g , mesurée selon la norme ASTM D3418) inférieure à -20°C , de préférence inférieure à -40°C .

Comme expliqué précédemment, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins une charge renforçante inorganique.

Comme charge inorganique renforçante, doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale 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 ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-\text{OH}$) à sa surface.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

Avantageusement dans la composition de caoutchouc selon l'invention, la charge inorganique renforçante est choisie parmi les charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) et un mélange de ces charges.

De manière particulièrement préférée, la charge inorganique renforçante de la composition de caoutchouc de l'invention est de la silice.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS »), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et le ou les élastomères diéniques.

La teneur totale en charge renforçante dans la composition de caoutchouc varie de préférence de 20 à 200 pce, et plus préférentiellement varie de 30 à 150 pce, et encore plus préférentiellement varie de 40 à 120 pce.

La composition de caoutchouc peut comprendre en outre du noir de carbone comme charge renforçante.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, utilisés individuellement ou sous forme de mélanges, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTI), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772), voire même N990.

Bien entendu, on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents.

Dans un premier mode de réalisation préféré de l'invention, la charge inorganique renforçante est majoritaire par rapport au noir de carbone.

On entend qu'une charge est majoritaire au sens de la présente invention lorsqu'elle représente plus de 50 % en poids, de préférence plus de 60 % en poids de l'ensemble des charges de la composition de caoutchouc.

5 Ainsi, dans ce premier mode de réalisation, la teneur en noir de carbone dans la composition de caoutchouc varie avantageusement de 1 à 10 pce, de préférence varie de 1 à 5 pce.

 Dans un second mode de réalisation préféré de l'invention, le noir de carbone est majoritaire par rapport à la charge renforçante
10 inorganique.

 La composition de caoutchouc selon l'invention peut également contenir, à titre de charges additionnelles, des charges renforçantes autres que celles précédemment citées, des charges semi-renforçantes ou des charges inertes.

15 Comme exemples de charges organiques renforçantes autres que celles précédemment citées, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

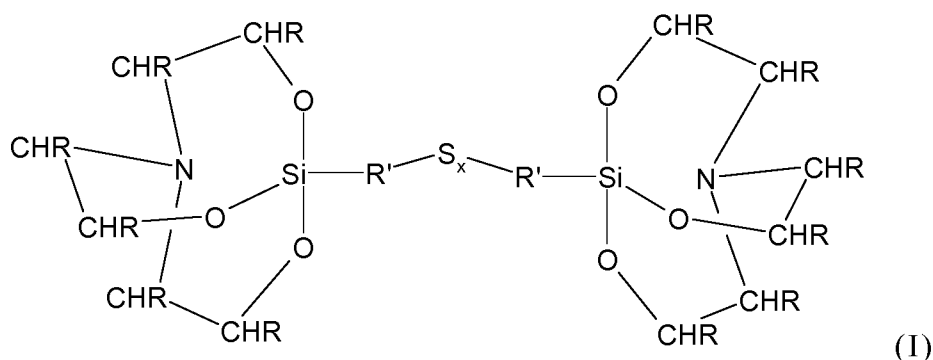
20 Comme exemples de charges semi-renforçantes, on peut citer le graphite.

 Comme exemples de charges inertes, on peut citer la craie, l'argile, la bentonite, le talc, le kaolin, des microbilles de verre, des paillettes de verre (« glass flakes » en anglais) et un mélange de ces
25 composés.

 L'état physique sous lequel se présentent la ou les charges additionnelles est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

30 De manière préférée, la composition de caoutchouc a une teneur en charges additionnelles, lorsqu'elles sont présentes, variant de 1 à 20 pce.

 Comme énoncé précédemment, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins un organosilane de formule (I) :



les groupements R, identiques ou différents, étant choisis parmi
 5 un atome d'hydrogène, les radicaux alkyle en C₁-C₁₂ linéaires, cycliques ou ramifiés, les radicaux aryle substitués ou non, les radicaux alkylaryle substitués ou non, et un groupement carboxyle,

les groupements R', identiques ou différents, étant choisis
 parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₃₀ linéaires ou
 10 ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, et les radicaux alkylaryle divalents, linéaires ou ramifiés, substitués ou non,

x variant de 1 à 10.

L'organosilane de formule (I) selon l'invention sert d'agent de
 15 couplage et permet d'établir la liaison entre la charge renforçante inorganique et le ou les élastomères diéniques de la composition de caoutchouc.

De manière préférée dans la formule (I), les groupements R, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et
 20 un radical alkyle linéaire en C₁-C₁₂, de préférence sont choisis parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle en C₁-C₅, et plus préférentiellement, les groupements R sont des atomes d'hydrogène.

De manière préférée dans la formule (I), les groupements R', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₁₀ linéaire, et plus préférentiellement les
 25 groupements R' sont des radicaux hydrocarbonés divalents linéaires en C₃.

De manière préférée dans la formule (I), x varie de 1 à 5, et de préférence varie de 1 à 3.

Généralement, la composition selon l'invention comprend plusieurs organosilanes pouvant avoir des valeurs de x différentes.

5 Dans une mode particulièrement préféré de l'invention, dans la formule (I), les groupements R sont des atomes d'hydrogène, les groupements R' sont des radicaux hydrocarbonés divalents linéaires en C₃ et x varie de 1 à 3.

10 Dans une variante tout particulièrement préférée, l'organosilane de formule (I) est symétrique, c'est-à-dire que les deux groupements reliés au ou aux soufres sont identiques.

Dans cette variante, les groupements R' sont donc identiques.

De manière particulièrement préférée dans cette variante, les groupements R sont identiques.

15 A titre d'organosilane de formule (I), on peut notamment citer les composés suivants :

[N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₃]S₂[(CH₂)₃Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₃]S₃[(CH₂)₃Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₃]S₄[(CH₂)₃Si(OC₂H₄)₃N],
 20 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₃]S₅[(CH₂)₃Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₂]S₂[(CH₂)₂Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₂]S₃[(CH₂)₂Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₂]S₄[(CH₂)₂Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)₂]S₅[(CH₂)₂Si(OC₂H₄)₃N],
 25 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)]S₂[(CH₂)Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)]S₃[(CH₂)Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)]S₄[(CH₂)Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si(CH₂)]S₅[(CH₂)Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si-CH₂CH₃CH(CH₃)-]S₂[-CH(CH₃)CH₂CH₂-
 30 Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si-CH₂CH₃CH(CH₃)-]S₃[-CH(CH₃)CH₂CH₂-
 Si(OC₂H₄)₃N],
 [N(C₂H₄O)₃Si-CH₂CH₃CH(CH₃)-]S₄[-CH(CH₃)CH₂CH₂-
 Si(OC₂H₄)₃N],

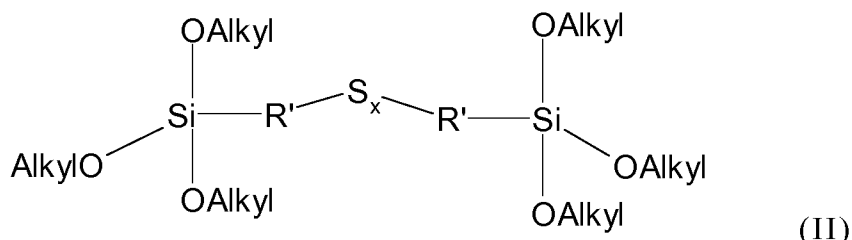
- [N(C₂H₄O)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₅[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(OC₂H₄)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₃]S₂[(CH₂)₃Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 5 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₃]S₃[(CH₂)₃Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₃]S₄[(CH₂)₃Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₃]S₅[(CH₂)₃Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 10 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₂]S₂[(CH₂)₂Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₂]S₃[(CH₂)₂Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 15 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₂]S₄[(CH₂)₂Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)₂]S₅[(CH₂)₂Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)]S₂[(CH₂)Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 20 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)]S₃[(CH₂)Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)]S₄[(CH₂)Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si(CH₂)]S₅[(CH₂)Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₂[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 25 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₃[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₄[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- 30 [N(CH₂-CH(Me)-O-)₃Si-CH₂CH₂CH(CH₃)-]S₅[-CH(CH₃)CH₂CH₂-Si(-O-CH(Me)-CH₂)₃N],
- [N(CH₂-CH(phényl)-O-)₃Si(CH₂)₃]S₂[(CH₂)₃Si(-O-CH(phényl)-CH₂)₃N],

- $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_3]S_3[(CH_2)_3Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_3]S_4[(CH_2)_3Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
5 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_3]S_5[(CH_2)_3Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_2]S_2[(CH_2)_2Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_2]S_3[(CH_2)_2Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
10 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_2]S_4[(CH_2)_2Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)_2]S_5[(CH_2)_2Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
15 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)]S_2[(CH_2)Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)]S_3[(CH_2)Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)]S_4[(CH_2)Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
20 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si(CH_2)]S_5[(CH_2)Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_2[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
25 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_3[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_4[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$,
30 $[N(CH_2-CH(\text{phényl})-O-)_3Si-CH_2CH_2CH(CH_3)-]S_5[-CH(CH_3)CH_2CH_2-Si(-O-CH(\text{phényl})-CH_2)_3N]$.

Avantageusement, la composition de caoutchouc selon l'invention a une teneur en organosilane de formule générale (I) variant de 1 à 20 pce, de préférence variant de 3 à 15 pce.

Les organosilanes de formule générale (I) peuvent être préparés par toute méthode connue de l'homme du métier et en particulier par la méthode décrite dans la demande de brevet WO 2007/085521.

5 Cette méthode consiste à faire réagir a) un composé de formule (II)



où R' sont tels que définis précédemment pour la formule (I) et les groupements « alkyl », identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements hydrocarbonés monovalents en C₁-C₈, et en particulier
 10 parmi les groupements méthyle, éthyle et propyle ; sur b) un composé de formule (III)



où R sont tels que définis précédemment pour la formule (I),
 15 avec élimination d'un groupement alkyl-OH pendant la réaction.

La réaction peut se dérouler en présence ou en absence d'un catalyseur avec élimination en continu ou par batch de l'alkyl-OH.

Comme décrit précédemment, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins un acide organique choisi parmi
 20 les acides organiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, l'acide itaconique, et les sels de ces composés.

A titre d'acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle, on peut notamment citer les acides organiques aliphatiques et les acides organiques aromatiques.

25 A titre d'acide organique aliphatique comprenant au moins un groupement hydroxyle, on peut citer l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide cérébronique, l'acide tartronique, l'acide hydroxybutyrique, l'acide leucique, l'acide glycolique et l'acide pantoïque.

A titre d'acide organique aromatiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, on peut citer l'acide salicylique et l'acide benzylique.

De manière préférée, l'acide organique utilisable selon
5 l'invention est choisi parmi l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide itaconique et un mélange de ces acides, et de préférence l'acide organique est l'acide citrique.

Avantageusement, la teneur en acide organique dans la composition de caoutchouc varie de 0,1 pce à 20 pce, de préférence
10 varie de 0,5 à 10 pce, et plus préférentiellement varie de 1 à 5 pce

Comme décrit précédemment, la teneur totale dans la composition de caoutchouc en composés guanidines est inférieure ou égale à 1,5 pce, de préférence inférieure ou égale à 0,5 pce.

De manière particulièrement préférée, la composition de
15 caoutchouc selon l'invention ne comprend pas de composés guanidines.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs agents plastifiants.

Ces agents plastifiants ont généralement pour fonction de
20 faciliter la mise en œuvre, particulièrement l'intégration dans un objet pneumatique de la composition de caoutchouc par un abaissement du module et une augmentation du pouvoir tackifiant.

De manière connue de l'homme du métier, un « agent plastifiant » par définition est un composé liquide ou solide à
25 température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) compatible, c'est-à-dire miscible au taux utilisé avec la composition de caoutchouc à laquelle il est destiné, de manière à agir comme un véritable agent diluant.

De manière préférée dans la présente invention, le ou les agents
30 plastifiants sont choisis parmi les huiles plastifiantes et les résines plastifiantes.

Par définition, une huile plastifiante (aussi appelée plastifiant liquide) est liquide à température ambiante et pression atmosphérique.

Cette ou ces huiles plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse faible, inférieure à -20°C (T_g , mesurée selon ASTM D3418), de préférence inférieure à -40°C .

5 Les températures de transition vitreuse sont mesurées de manière connue par DSC (« Differential Scanning Calorimetry ») selon la norme ASTM D3418.

10 A titre d'huile plastifiante utilisable dans la composition de caoutchouc selon l'invention, on peut utiliser toutes les huiles dites « d'extension » qu'elles soient de nature aromatique ou non aromatique connues pour leurs propriétés plastifiantes vis-à-vis des élastomères utilisés dans la présente invention.

15 Conviennent particulièrement les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE (Distillate Aromatic Extracts), les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles RAE (Residual Aromatic Extracts), les huiles TRAE (Treated Residual Aromatic Extracts), les huiles SRAE (Safety Residual Aromatic Extracts), les huiles 20 minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

25 Conviennent également les polymères liquides issus de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme par exemple ceux choisis dans le groupe constitué par les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène et d'isoprène, les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène, et les mélanges de ces polymères liquides.

30 La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est préférentiellement comprise dans un domaine allant de 500 g/mol à 50 000 g/mol, plus préférentiellement de 1000 g/mol à 10 000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités notamment les produits « Ricon » de la société Sartomer.

Conviennent également les huiles polyisobutylènes fonctionnalisées ou non, ayant une masse moléculaire comprise entre 200 g/mol et 40 000 g/mol.

5 Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont des huiles végétales telles que huiles de lin, carthame, soja, maïs, coton, navette, ricin, abrasin, pin, tournesol, palme, olive, noix de coco, arachide, pépin de raisin, et les mélanges de ces huiles, en particulier une huile de tournesol.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles plastifiantes sont un éther comme par exemple les polyéthylène glycols ou les polypropylène glycols.

Conviennent également les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.

15 Pour rappel, le ou les agents plastifiants peuvent aussi être choisis parmi les résines plastifiantes.

Par opposition avec les huiles plastifiantes, on entend par résine plastifiante un composé qui est solide à température ambiante (23°C) et à pression atmosphérique (1,013.10⁵ Pa).

20 Cette ou ces résines plastifiantes ont généralement une température de transition vitreuse, supérieure à 20°C (T_g, mesurée selon ASTM D3418), de préférence supérieure à 30°C.

De manière préférée, les résines plastifiantes utilisables selon l'invention sont des résines plastifiantes hydrocarbonées.

25 Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de « plastifiantes ».

30 Ces résines plastifiantes hydrocarbonées présentent généralement une température de transition vitreuse supérieure à 20°C et une température de ramollissement inférieure à 170°C.

Les températures de ramollissement (« softening point ») sont mesurées selon la norme ASTM E-28.

Elles ont été largement décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé « Hydrocarbon Resins » de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. « Rubber Tires and Mechanical Goods »).

Elles peuvent être aliphatiques, naphténiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/naphténique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou naphténiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, elles sont connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des agents de protection tels que anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M), un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides et/ ou des résines vulcanisantes, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé pour préparer une telle composition comporte par exemple les étapes suivantes :

- 5 - malaxer thermomécaniquement (par exemple en une ou plusieurs fois) la matrice élastomérique, c'est-à-dire la ou les élastomères diéniques, avec le ou les charges renforçantes, l'organosilane de formule (I), les charges additionnelles si elles sont présentes, le ou les agents plastifiants s'ils sont présents, jusqu'à atteindre une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure à 170°C (phase dite « non-productive ») ;
- 10 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite « productive »), un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

15 A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base, puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs éventuels, agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La

20 durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore

25 alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

 Le système de réticulation proprement dit est

30 préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de

vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc et acide stéarique, etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 12,0 pce, de préférence compris entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé de préférence à un taux compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères selon l'invention 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-mercaptobenzothiazyle (en abrégé « MBTS »), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « CBS »), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « DCBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « TBBS »), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé « TBSI »), dibenzylldithiocarbamate de zinc (en abrégé « ZBEC ») et les mélanges de ces composés.

De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

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

La composition de caoutchouc est utilisable dans tout type d'objet pneumatique. A titre d'exemples de tels objets pneumatiques, on peut citer les bateaux pneumatiques, les ballons ou balles utilisés pour le jeu ou le sport.

Par conséquent, comme expliqué précédemment, un autre objet de la présente invention est un objet pneumatique comprenant la composition de caoutchouc telle que décrite précédemment.

L'objet pneumatique selon l'invention est de préférence un bandage pneumatique.

De manière générale, l'objet pneumatique selon l'invention est destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (« Sport Utility Vehicles »), deux roues (notamment motos), avions, ainsi que des véhicules industriels tels que des camionnettes, des poids-lourds et autres véhicules de transport ou de manutention.

A titre de poids lourds, on pourra notamment comprendre des métros, des bus et des engins de transport routier tels que camions, tracteurs, remorques et véhicules hors-la-route comme les engins agricoles ou de génie civil.

10

I Méthodes de mesure et tests

1 - Rhéométrie (t_i et t_{90})

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillant, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique 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 DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : les couples minimum et maximum, mesurés en déciNewton.mètre (dN.m), sont respectivement nommés $C_{\min}$ et $C_{\max}$; t_i est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation : t_a (par exemple t_{90}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 90 %) de l'écart entre les couples minimum et maximum.

25

2 - Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de

30

l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en « unité Mooney » (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

5

3 - Essais de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils
10 sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 100 % et à 300 % d'allongement (notés respectivement MA100 et MA300). Les
15 mesures de traction pour déterminer les modules accomodés sécants sont effectuées à la température de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, et dans les conditions normales d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative).

Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la
20 rupture (en %) sont également mesurés. Toutes ces mesures de traction sont effectuées à la température de $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, et dans les conditions normales d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

25

4 - Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques G^* sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib V A4000), selon la norme ASTM D 5992 - 96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition
30 vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm^2 de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349 - 99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête à crête de 0,1 à 50 %
35 (cycle aller), puis de 50 % à 1 % (cycle retour).

On exploite le module complexe de cisaillement dynamique (G^*). Pour le cycle retour, on indique l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1 % et à 50 % de déformation (effet Payne). Pour plus de lisibilité les résultats seront également indiqués en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat inférieur à 100 indiquant une diminution de la valeur concernée, et inversement, un résultat supérieur à 100, indiquera une augmentation de la valeur concernée.

10 **II Préparation des compositions de caoutchouc**

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70 % en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, tous les ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 180°C.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre, un accélérateur type sulfénamide et les autres éléments du système de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finisher) à 40°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

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

30 **Exemple 1 : Mise en évidence de l'effet synergique entre l'acide organique particulier et le composé organosilane de formule (I)**

Le tableau 1 suivant rassemble les ingrédients et les teneurs (exprimées en pce) de cinq compositions comparatives (C1 à C5) et d'une composition de caoutchouc selon l'invention (A1).

Tableau 1

Ingrédients	Taux en (pce)					
	C1	C2	C3	C4	C5	A1
Copolymère styrène-butadiène ⁽¹⁾	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone ⁽²⁾	3	3	3	3	3	3
Silice ⁽³⁾	110	110	110	110	110	110
Agent de couplage ⁽⁴⁾	8,05	8,05	8,05	-	-	-
Agent de couplage ⁽⁵⁾	-	-	-	10,14	10,14	10,14
Acide citrique	2,5	-	2,5	-	2,5	2,5
Huile plastifiante ⁽⁶⁾	12	12	12	12	12	12
6-PPD ⁽⁷⁾	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Cire ozone	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65
Résine plastifiante ⁽⁸⁾	46	46	46	46	46	46
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2
DPG ⁽⁹⁾	-	1,8	1,8	-	1,8	-
ZnO	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
CBS ⁽¹⁰⁾	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Soufre	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

5 (1) copolymère SBR avec 27 % de motif styrène et 24 % de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg=-48°C) porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère, et comportant minoritairement en poids, des chaînes de même microstructure mais étoilées Sn

10 (2) Grade ASTM N234 (société Cabot)

(3) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay type « HDS »

(4) Agent de couplage Bis(triéthoxysilylpropyl)disulfure (« Si75 » de la société Evonik)

5 (5) Composé de formule I avec $R = H$, $R' = CH_2CH_2$ et $x = 2,15$

(6) Huile de tournesol à 85 % en poids d'acide oléique « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance

(7) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine

(8) Résine C5/C9 « Escorez 1273 » de la société Exxon

10 (9) 1,3-Diphénylguanidine

(10) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

La composition C1 comprend les mêmes ingrédients que la composition selon l'invention A1 à l'exception de l'organosilane ;
15 celui-ci est un éthoxysilane dans le cas de C1 et un organosilane selon la formule (I) dans le cas de A1.

La composition C2 comprend un éthoxysilane comme agent de couplage, un accélérateur de vulcanisation sous la forme de DPG et ne contient pas d'acide organique comprenant au moins un groupement
20 hydroxyle.

La composition C3 comprend un éthoxysilane comme agent de couplage, un acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle et un accélérateur de vulcanisation sous la forme de DPG.

La composition C4 comprend le même organosilane que la composition A1 selon l'invention et ne comprend pas d'accélérateur de vulcanisation comme la composition A1 selon l'invention. De plus, cette composition C4 ne comprend pas d'acide organique comprenant
25 au moins un groupement hydroxyle.

La composition C5 comprend le même organosilane que la composition A1 selon l'invention et comprend en outre un acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle et un accélérateur de vulcanisation (DPG).
30

Les propriétés des compositions C1 à C5 et A1 après cuisson ont été rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

5

Tests	C1	C2	C3	C4	C5	A1
<i>Propriétés avant cuisson</i>						
T _i (min)	5,0	5,5	3,0	2,9	1,8	3,5
T ₉₀ (min)	37,3	20,7	30,7	11,8	13,1	18,8
Plasticité Mooney (UM)	73,4	57,8	68,2	65,0	63,6	75,7
<i>Propriétés après cuisson</i>						
Déformation rupture moy. (%)	657	645	576	639	619	628
Contrainte rupture moy. (Mpa)	19,5	21,4	21,0	20,9	20,6	21,0
MAS100% moy. (MPa)	1,70	1,44	1,79	1,61	1,56	1,52
<i>Propriétés dynamiques, balayage en température</i>						
Tan δ 60°C	0,193	0,192	0,188	0,208	0,210	0,194
Base 100	100	99	97	107	108	100
<i>Propriétés dynamiques, balayage en déformation à 23 °C</i>						
ΔG^* [MPa]	5,64	5,30	7,23	6,90	6,74	5,39
Base 100	100	94	128	122	120	96

Ces résultats montrent que :

- la composition C1 présente une hystérèse équivalente à l'hystérèse de la composition A1. Cependant, cette composition présente un dégagement de COV pendant sa préparation (éthanol) à la différence de la composition A1 selon l'invention.

10

5 - la composition C2 présente une hystérèse équivalente à l'hystérèse de la composition A1. Cependant, cette composition présente un dégagement de COV pendant sa préparation (éthanol) et utilise un accélérateur de vulcanisation (DPG) à la différence de la composition A1 selon l'invention.

10 - la composition C3 présente une hystérèse supérieure (balayage en déformation) ou équivalente (balayage en température) à l'hystérèse de la composition A1 selon l'invention, et cela malgré la présence d'acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle dans la composition. De plus, cette composition présente un dégagement de COV pendant sa préparation (éthanol) et utilise un accélérateur de vulcanisation (DPG) à la différence de la composition A1 selon l'invention.

15 - la composition C4 a une hystérèse bien supérieure à l'hystérèse de la composition A1 selon l'invention et cela malgré l'utilisation d'un organosilane de formule (I) comme pour la composition A1 selon l'invention.

20 - la composition C5 a une hystérèse bien supérieure à l'hystérèse de la composition A1 selon l'invention et cela malgré l'utilisation d'un organosilane de formule (I) et d'un acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle comme pour la composition A1 selon l'invention. De plus, cette composition utilise un accélérateur de vulcanisation (DPG) à la différence de la composition A1 selon l'invention.

25 Par conséquent, l'hystérèse faible de la composition A1 selon l'invention résulte bien d'un effet synergique entre l'acide organique comprenant au moins un groupement hydroxyle et l'organosilane de formule (I) et de l'absence d'accélérateur de vulcanisation.

30 Exemple 2 : Mise en évidence de l'effet d'un taux d'acide organique différent et de l'utilisation d'un autre acide organique.

Le tableau 3 suivant rassemble les ingrédients et les teneurs (exprimées en pce) de deux compositions comparatives (C6 et C7) et de deux compositions de caoutchouc selon l'invention (A2 et A3).

5

Tableau 3

Ingrédients	Taux en (pce)			
	C6	C7	A2	A3
Copolymère styrène-butadiène ⁽¹⁾	100	100	100	100
Noir de carbone ⁽²⁾	3	3	3	3
Silice ⁽³⁾	110	110	110	110
Agent de couplage ⁽⁴⁾	12,71	12,71	12,71	12,71
Acide citrique	-	-	2,5	3,13
Acide adipique	-	2,38	-	-
Huile plastifiante ⁽⁵⁾	12	12	12	12
6-PPD ⁽⁶⁾	3,6	3,6	3,6	3,6
Cire ozone	1,65	1,65	1,65	1,65
Résine plastifiante ⁽⁷⁾	46	46	46	46
Acide stéarique	2	2	2	2
ZnO	1,2	1,2	1,2	1,2
CBS ⁽⁸⁾	2,3	2,3	2,3	2,3
Soufre	1,8	1,8	1,8	1,8

10

(1) copolymère SBR avec 27 % de motif styrène et 24 % de motif 1,2 de la partie butadiénique (Tg=-48°C) porteur d'une fonction silanol en extrémité de la chaîne élastomère, et comportant minoritairement en poids, des chaînes de même microstructure mais étoilées Sn

- (2) Grade ASTM N234 (société Cabot)
- (3) Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Solvay type « HDS »
- (4) Composé de formule I avec $R = H$, $R' = CH_2CH_2$ et $x = 2,15$
- 5 (5) Huile de tournesol à 85 % en poids d'acide oléique « Lubrirob Tod 1880 » de la société Novance
- (6) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine
- (7) Résine C5/C9 « Escorez 1273 » de la société Exxon
- 10 (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

La composition C6 comprend les mêmes ingrédients que les compositions A2 et A3 selon l'invention à l'exception de l'acide citrique ; la composition C6 n'en comprenant pas.

15 La composition C7 comprend les mêmes ingrédients que les compositions A2 et A3 selon l'invention à l'exception de l'acide citrique (acide organique utilisable selon l'invention) qui a été remplacé par de l'acide adipique (acide organique non utilisable selon l'invention).

20 Les compositions A2 et A3 se distinguent l'une de l'autre sur leur teneur respective en acide organique utilisable selon l'invention (acide citrique).

Les propriétés des compositions C6, C7, A2 et A3 après cuisson ont été rassemblées dans le tableau 4 ci-dessous.

25

Tableau 4

Tests	C6	C7	A2	A3
<i>Propriétés avant cuisson</i>				
T _i (min)	2,6	2,2	3,9	4,5
T ₉₀ (min)	10,8	18,2	15,0	21,1
Plasticité Mooney (UM)	54,4	61,9	65,5	68,3
<i>Propriétés après cuisson</i>				
Déformation rupture moy. (%)	619	564	603	601
Contrainte rupture moy. (Mpa)	20,9	17,0	20,7	20,9
MAS100% moy. (MPa)	1,73	1,74	1,70	1,76
<i>Propriétés dynamiques, balayage en température</i>				
Tan δ 60°C	0,205	0,203	0,193	0,191
Base 100	100	99	94	93
<i>Propriétés dynamiques, balayage en déformation à 23 °C</i>				
NL	6,7	5,9	5,8	3,8
Base 100	100	88	87	57

5 Ces résultats montrent que :

- la composition C6 présente une hystérèse supérieure à l'hystérèse des compositions A2 et A3 aussi bien en balayage en température qu'en balayage en déformation.

10 - la composition C7 présente une hystérèse supérieure (balayage en température) ou équivalente (balayage en déformation) à l'hystérèse de la composition A2 selon l'invention et bien supérieure aussi bien en balayage en température qu'en balayage en déformation par rapport à l'hystérèse de la composition A3 selon l'invention. De plus, cette composition présente une contrainte rupture et un niveau de

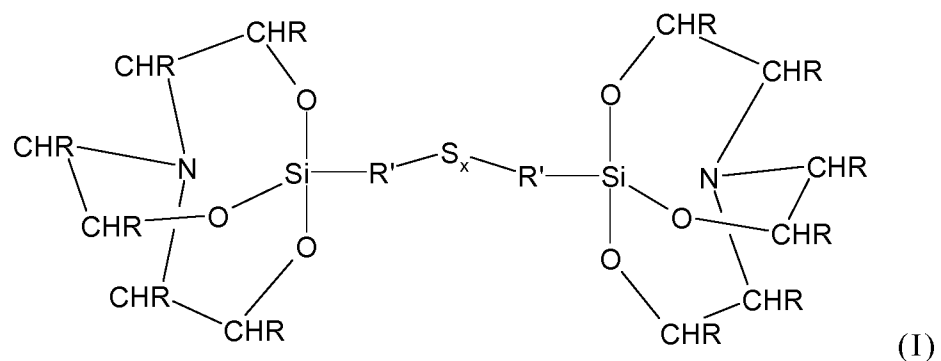
déformation rupture bien plus faibles que les compositions selon l'invention A2 et A3.

- 5 - l'augmentation de la teneur en acide organique utilisable selon l'invention confirme les propriétés à cuit du mélange. Par ailleurs, la sécurité au grillage (ti) est améliorée (comparaison A2 et A3).

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'un ou de plusieurs élastomères diéniques comprenant :

- 5 i) au moins une charge renforçante inorganique,
ii) au moins un organosilane de formule (I) :



10 les groupements R, identiques ou différents, étant choisis parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyle en C₁-C₁₂ linéaires, cycliques ou ramifiés, les radicaux aryle substitués ou non, les radicaux alkylaryle substitués ou non, et un groupement carboxyle,

15 les groupements R', identiques ou différents, étant choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₃₀ linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, aliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, et les radicaux alkylaryle divalents, linéaires ou ramifiés, substitués ou non,

x variant de 1 à 10,

20 iii) au moins un acide organique choisi parmi les acides organiques comprenant au moins un groupement hydroxyle, l'acide itaconique, et les sels de ces composés,

étant entendu que la teneur totale dans la composition de caoutchouc en composés guanidines est inférieure ou égale à 1,5 pce.

25 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les élastomères diéniques sont choisis parmi les caoutchoucs naturels et les polydiènes synthétiques, et en particulier le ou les élastomères diéniques sont choisis parmi les caoutchoucs naturels, les

polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène et les mélanges de ces
5 élastomères diéniques, et plus préférentiellement le ou les élastomères diéniques sont choisis parmi les copolymères de butadiène-styrène et les coupages de copolymères de butadiène-styrène et de copolymères de butadiène.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée
10 en ce que le ou les élastomères diéniques constituent les seuls élastomères de la composition de caoutchouc.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge inorganique est choisie
15 parmi les charges minérales du type siliceuse, les charges minérales du type alumineuse et un mélange de ces charges, et de préférence la charge inorganique renforçante est de la silice.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en charge inorganique renforçante dans la composition de caoutchouc varie de 20 à 200 pce,
20 de préférence varie de 30 à 150 pce, et plus préférentiellement varie de 40 à 120 pce.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du noir de carbone comme charge renforçante.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce
25 que la teneur en noir de carbone dans la composition de caoutchouc varie de 1 à 10 pce, de préférence varie de 1 à 5 pce.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements R, identiques ou
30 différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène et les radicaux alkyle linéaires en C₁-C₁₂, de préférence sont choisis parmi un atome d'hydrogène et les radicaux alkyle en C₁-C₅, et plus préférentiellement, les groupements R sont des atomes d'hydrogène.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements R', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés divalents en C₁-C₁₀ linéaire, et plus préférentiellement les groupements R' sont des radicaux hydrocarbonés divalents linéaires en C₃.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que x varie de 1 à 5, et de préférence varie de 1 à 3.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements R sont des atomes d'hydrogène, les groupements R' sont des radicaux hydrocarbonés divalents linéaires en C₃ et x varie de 1 à 3.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en organosilane de formule générale (I) dans la composition de caoutchouc varie de 1 à 20 pce, de préférence varie de 3 à 15 pce.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'acide organique est choisi parmi l'acide lactique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide itaconique et un mélange de ces acides, et de préférence l'acide organique est l'acide citrique.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en acide organique dans la composition de caoutchouc varie de 0,1 pce à 20 pce, de préférence varie de 0,5 à 10 pce, et plus préférentiellement varie de 1 à 5 pce.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle ne comprend pas de composés guanidines.

16. Objet pneumatique comprenant la composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Objet pneumatique selon la revendication 16, caractérisé en ce ledit objet pneumatique est un bandage pneumatique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/082278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/36 C08K5/092 C08K5/548 C08K5/549 B60C1/00
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)
C08K B60C

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	US 2009/221751 A1 (HASSE ANDRE [DE] ET AL) 3 September 2009 (2009-09-03) cited in the application page 1, paragraphs 5,8,9; claims; examples -----	1-17
A	JOSHI PRASHANT G: "LOW VOC SILANES FOR SILICA TIRES", TECHNICAL PAPERS - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, RUBBER DIVISION, XX, XX, no. 167TH CONF, 18 May 2005 (2005-05-18), pages 47/1-47/9, XP009072692, page 3; tables -----	1-17
A	US 2015/322234 A1 (FLEURY ETIENNE [FR] ET AL) 12 November 2015 (2015-11-12) page 1, paragraph 8 - page 2, paragraph 20 page 6, paragraph 93-102 -----	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

8 March 2017

Date of mailing of the international search report

22/03/2017

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

Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/082278

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009221751 A1	03-09-2009	BR PI0707318 A2	03-05-2011
		CA 2640155 A1	02-08-2007
		CN 101374899 A	25-02-2009
		CN 103756039 A	30-04-2014
		DE 102006004062 A1	09-08-2007
		EP 1976926 A1	08-10-2008
		JP 5419463 B2	19-02-2014
		JP 2009524715 A	02-07-2009
		KR 20080098589 A	11-11-2008
		TW 200740905 A	01-11-2007
		US 2009221751 A1	03-09-2009
		WO 2007085521 A1	02-08-2007

US 2015322234 A1	12-11-2015	CN 104884268 A	02-09-2015
		EP 2931531 A1	21-10-2015
		FR 2999586 A1	20-06-2014
		JP 2016506430 A	03-03-2016
		US 2015322234 A1	12-11-2015
		WO 2014095582 A1	26-06-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/082278

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K3/36 C08K5/092 C08K5/548 C08K5/549 B60C1/00 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		
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	US 2009/221751 A1 (HASSE ANDRE [DE] ET AL) 3 septembre 2009 (2009-09-03) cité dans la demande page 1, alinéas 5,8,9; revendications; exemples -----	1-17
A	JOSHI PRASHANT G: "LOW VOC SILANES FOR SILICA TIRES", TECHNICAL PAPERS - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, RUBBER DIVISION, XX, XX, no. 167TH CONF, 18 mai 2005 (2005-05-18), pages 47/1-47/9, XP009072692, page 3; tableaux -----	1-17
A	US 2015/322234 A1 (FLEURY ETIENNE [FR] ET AL) 12 novembre 2015 (2015-11-12) page 1, alinéa 8 - page 2, alinéa 20 page 6, alinéa 93-102 -----	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: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">8 mars 2017</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">22/03/2017</div>
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 <div style="text-align: center;">Masson, Patrick</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/082278

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009221751 A1	03-09-2009	BR PI0707318 A2	03-05-2011
		CA 2640155 A1	02-08-2007
		CN 101374899 A	25-02-2009
		CN 103756039 A	30-04-2014
		DE 102006004062 A1	09-08-2007
		EP 1976926 A1	08-10-2008
		JP 5419463 B2	19-02-2014
		JP 2009524715 A	02-07-2009
		KR 20080098589 A	11-11-2008
		TW 200740905 A	01-11-2007
		US 2009221751 A1	03-09-2009
		WO 2007085521 A1	02-08-2007

US 2015322234 A1	12-11-2015	CN 104884268 A	02-09-2015
		EP 2931531 A1	21-10-2015
		FR 2999586 A1	20-06-2014
		JP 2016506430 A	03-03-2016
		US 2015322234 A1	12-11-2015
		WO 2014095582 A1	26-06-2014
