

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

**WO 2011/003983 A1**

(43) Date de la publication internationale  
13 janvier 2011 (13.01.2011)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
*B60C 1/00* (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)  
*C08L 7/00* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2010/059829
- (22) Date de dépôt international :  
8 juillet 2010 (08.07.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
09/03438 10 juillet 2009 (10.07.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR];  
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).  
**MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.**  
[CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-  
Paccot (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ARAÚJO DA SILVA, José Carlos** [FR/FR]; Chemin de Dixme - Allée de Dixme, F-63430 Pont du Château (FR). **BELZ, Justin** [FR/FR]; 86 rue Lafayette, F-63200 Riom (FR). **DE LANDTSHEER, Stéphanie** [FR/RU]; Bolchaya Ordynka BLD 67, appt 9, Moscou, 115184 (RU). **SIMON, Nathalie** [FR/FR]; 10 rue de l'Enfer, F-63350 Maringues (FR).
- (74) Mandataire : **LE CAM, Véronique**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND - Cédex 9 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2011/003983 A1

(54) Title : COMPOSITION BASED ON NATURAL RUBBER AND A POLYAMINE COMPOUND

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE CAOUTCHOUC NATUREL ET D'UN COMPOSE POLY-AMINE

(57) Abstract : Reinforced rubber composition exhibiting improved hysteresis, based on at least (a) an elastomer matrix predominantly based on natural rubber, (b) a reinforcing filler, (c) a specific polyamine compound at a content ranging from 0 to 7 mmol per 100 grams of elastomer. Said rubber composition is used for manufacturing a semi-finished rubber product for motor vehicle tyres, for example.

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc renforcée, exhibant une hystérèse améliorée, à base d'au moins (a) une matrice élastomérique majoritairement à base de caoutchouc naturel, (b) une charge renforçante, (c) un composé poly-amine spécifique, présent à un taux compris entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère. Cette composition de caoutchouc est destinée par exemple à la fabrication d'un produit semi-fini en caoutchouc destiné au pneumatique de véhicules automobiles.

## COMPOSITION A BASE DE CAOUTCHOUC NATUREL ET D'UN COMPOSE POLY-AMINE

La présente invention se rapporte à des compositions de caoutchouc renforcées à base de  
5 caoutchouc naturel comportant au moins un composé poly-amine possédant des propriétés  
hystérétiques améliorées à l'état vulcanisé. Ces compositions de caoutchouc sont destinées  
par exemple à la fabrication d'un produit semi-fini en caoutchouc destiné aux  
pneumatiques des véhicules terrestres et aériens.

10 Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont  
devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une  
résistance au roulement aussi faible que possible, sans pénalisation de leur résistance à  
l'usure. Ceci a été rendu possible notamment grâce à l'utilisation, dans les compositions de  
caoutchouc, de charges inorganiques spécifiques, capables de rivaliser du point de vue  
15 renforçant avec une charge organique telle que le noir de carbone conventionnel de grade  
pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une  
plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant.

Diminuer davantage la résistance au roulement demeure dans le contexte économique et  
20 écologique actuel un souci permanent malgré les bas niveaux atteints respectivement tant  
avec les charges inorganiques spécifiques qualifiées de "renforçantes" qu'avec un noir de  
carbone. De nombreuses pistes ont déjà été explorées pour abaisser encore l'hystérèse des  
compositions de caoutchouc renforcées avec de telles charges renforçantes. On peut citer, à  
titre d'exemple, la modification de la structure des polymères diéniques en fin de  
25 polymérisation au moyen d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage dans le  
but d'obtenir une bonne interaction entre le polymère ainsi modifié et la charge  
renforçante. On peut également citer la demande de brevet WO 96/37547A1 décrivant une  
composition de caoutchouc utilisant à titre de charge renforçante du noir de carbone avec  
de la silice fixée sur sa surface, à base d'un polymère diénique fonctionnalisé ou non et  
30 d'un agent de recouvrement et de couplage silane en quantité relativement élevée.

La demande de brevet JP2006063206A1 divulgue l'utilisation de poly-imines, obtenues par réaction de poly-amines avec un composé ayant une fonction carbonyle, pour améliorer la résistance à l'abrasion de compositions à base de caoutchoucs naturels ou synthétiques contenant une charge inorganique en tant que charge renforçante unique ou majoritaire ou en coupage avec du noir de carbone présent en quantité minoritaire et un agent de couplage silane sans significativement détériorer les propriétés d'allongement et viscoélastiques de la composition et des pneumatiques les comportant. Dans ce document, il n'a pas été fait mention d'un intérêt quelconque d'une utilisation des poly-amines dans le domaine des pneumatiques.

10

Les hydrazides, appartenant à une famille proche de celle des amines, sont de manière générale connue pour baisser l'hystérèse de mélanges à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone comme charge renforçante unique ou majoritaire. Dans des mélanges hybrides de l'art antérieur, notamment EP0738754A1, la diminution des pertes hystériques est de l'ordre de 13% après adjonction de composés dihydrazides. La demande de brevet FR08/58989 A1 des inventeurs revendique également l'utilisation de dihydrazides particuliers pour diminuer significativement l'hystérèse de mélanges de caoutchouterie.

15

Les inventeurs ont découvert de manière surprenante lors de leurs recherches que dans une composition de caoutchouc à base de caoutchouc naturel non halogéné comme élastomère principal et renforcée soit avec une charge organique telle que du noir de carbone, soit avec une charge inorganique renforçante telle que la silice ou encore un coupage de charges organique et inorganique, l'adjonction à un faible taux de certains composés poly-amines primaires confère à ces compositions vulcanisées des propriétés de caoutchouterie, en particulier des propriétés hystériques, améliorées, notamment permet de diminuer de manière significative l'hystérèse initiale de la composition. Cette diminution significative de l'hystérèse dans les proportions observées dans le cadre des compositions comportant un composé poly-amine est pour le moins inattendue.

20

Les propriétés hystériques significativement améliorées de telles compositions conformes à l'invention à base de caoutchouc naturel non halogéné et d'un composé poly-

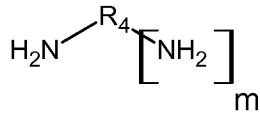
amine primaire, rendent ces dernières particulièrement adaptées à la fabrication de produits semi-finis en caoutchouc destinés aux pneumatiques, notamment de véhicules terrestres à moteur, tels que des sous-couches, des gommes d'enrobage de renforts métalliques ou textiles, des gommes de flancs ou des bandes de roulement.

5

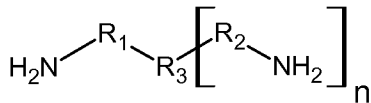
Ainsi, un objet de la présente invention est une composition de caoutchouc renforcée à base au moins d'une matrice élastomérique comprenant du caoutchouc naturel non halogéné, d'une charge renforçante organique ou inorganique ou d'un coupage des deux, d'un agent de couplage en cas d'utilisation d'une charge inorganique et d'un composé poly-

10

amine primaire répondant aux formules 1 ou 2 suivantes:



Formule 1



Formule 2

15 dans lesquelles :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyldènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyldènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les arylidènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyldènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone et les hétérocycles, identiques ou différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyldynes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les alkylyldynes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyldynes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les cycloalkylyldynes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les arylidènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les arylidynes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralyldynes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyldènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone, les aralkylyldynes ayant de 6 à 18

20  
25

atomes de carbone, les aralkylylidynes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et les hétérocycles, identiques ou différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;

-  $R_3$  comporte éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s), identiques ou différents, choisi(s) parmi O, N, S et Si.

5 - m est égal à 1, 2 ou 3.

- n est égal à 1, 2 ou 3.

dans une quantité comprise entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation d'une telle composition de caoutchouc renforcée définie plus haut.

L'invention a également pour objet un produit semi-fini en caoutchouc pour pneumatique constitué en tout ou partie de la composition de caoutchouc renforcée définie plus haut.

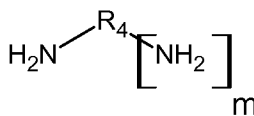
15 Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant au moins un produit semi-fini en caoutchouc constitué en tout ou partie de la composition de caoutchouc renforcée telle que définie plus haut.

Pour plus de clarté à la lecture de ce qui va suivre, on entend par l'expression composition "à base de", une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

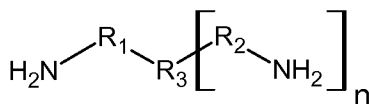
25 Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b 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  
30 incluant les bornes strictes a et b).

Par ailleurs, les quantités des composants de l'invention peuvent être exprimées en pce, c'est-à-dire en partie (en poids) pour cent parties en poids d'élastomère.

Ainsi un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc renforcée à base  
 5 au moins (a) d'une matrice élastomérique comprenant au moins du caoutchouc naturel non halogéné à titre majoritaire, (b) d'une charge renforçante et (c) d'un composé poly-amine primaire répondant aux formules 1 ou 2 suivantes:



Formule 1



Formule 2

10 dans lesquelles :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone et les hétérocycles, identiques ou  
 15 différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5  
 20 à 24 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et les  
 25 hétérocycles, identiques ou différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;
- R<sub>3</sub> comporte éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s), identiques ou différents, choisi(s) parmi O, N, S et Si.

- m est égal à 1, 2 ou 3.
- n est égal à 1, 2 ou 3.
- dans une quantité comprise entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère.

5 A titre de composés poly-amines primaires, sont utilisés préférentiellement les composés possédant deux, trois ou quatre fonctions amines primaires.

Les poly-amines répondant à la formule 1 peuvent être par exemple :

1,2-propylènediamine, 3,3'-diméthyl-4,4'-diamino-dicyclohexylméthane, 4,4'-  
 10 diaminodicyclohexylmethane, isophore diamine, néopentanediamine (2,2-diméthyl-  
 propane-1,3-diamine), 1,8-octaméthylènediamine, 4,4'-méthylènedianiline molten,  
 ethylènediamine, 1,3-diaminopropane, 1,6-hexaméthylènediamine,  
 1,4-phénylènediamine, 1,3-phénylènediamine, 1,2-phénylènediamine,  
 1,2-diaminocyclohexane, 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane,  
 15 1,3-diamino-4-méthylbenzène et préférentiellement 1,8-octaméthylènediamine, 1,6-  
 hexaméthylènediamine, 1,2-diaminocyclohexane et 1,4-diaminocyclohexane .

Les poly-amines répondant à la formule 2 peuvent être par exemple :

4,7,10-trioxatridécane-1,13-diamine, 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine, diéthylènetriamine,  
 20 N-3-amine-(3-(2-aminoéthylamino)propylamine), dipropylène triamine, N,N-Bis-(3-  
 aminopropyl)méthylamine, N-4-amine-(N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylènediamine), 2,4-  
 diamino-6-méthyl-1,3,5-triazine, 2,4-diamino-6-phényl-s-triazine,  
 mélamine, triéthylènetetramine, tetraéthylènepentamine, 2,2',2''-nitrilotriéthylamine  
 3,6-dioxaoctane-1,8-diamine, N,N,N-tris(2-aminoéthyl)amine, bis (3-  
 25 aminopropyl)tetramethyldisiloxane, 2-(2-aminoéthoxy)ethanamine,  
 3-{2-[2-(3-aminopropoxy)éthoxy]éthoxy}propan-1-amine, 3-[4-(3-  
 aminopropoxy)phénoxy]propan-1-amine, 3-{2-(3-aminopropoxy)-1-[(3-aminopropoxy)  
 méthyl]éthoxy}propan-1-amine, 2-({2-[(2-aminophényl)thio]éthyl}thio)aniline, 2-[(3-[(2-  
 aminophényl)thio]méthyl}-2,4,6-triméthylbenzyl)thio]aniline, 2-({4-[(2-aminophényl)thio]  
 30 but-2-enyl}thio)aniline et préférentiellement N,N-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine .

Selon la présente invention, les composés poly-amines répondant aux formules 1 ou 2 sont de préférence choisis parmi ceux pour lesquels R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> sont chacun un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkylidènes linéaires ou ramifiés, non substitués, ayant 2 à 8 atomes de carbone et les radicaux cycloalkylidènes ayant 6 atomes de carbone et R<sub>3</sub> est un radical alkylidène non substitué ayant de 2 à 8 atomes de carbone ou un radical alkylidène ayant de 2 à 6 atomes de carbone comportant N à titre d'hétéroatome.

Plus préférentiellement, les composés poly-amines sont choisis parmi les amines primaires suivantes: 1,4-diaminocyclohexane, 1,2-diaminocyclohexane, N,N-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine, 1,8-octaméthylènediamine, 1,6-hexaméthylènediamine.

La composition de caoutchouc du composant de pneumatique selon l'invention comprend le composé poly-amine dans une quantité comprise entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère, de préférence allant de 1 à 6 mmol, c'est-à-dire, comprend un faible taux de composé poly-amine. Dans le cas d'une diamine à chaîne alkylidène courte, c'est-à-dire possédant des chaînes C1 à C8, les quantités ci-dessus correspondent à une quantité comprise entre 0 et 1 pce, et préférentiellement allant de 0,2 à 0,9 pce. Par "composé poly-amine" selon l'invention, il faut comprendre un composé ou un mélange de plusieurs composés de formules 1 ou 2.

20

Selon l'invention, la matrice élastomérique de la composition est à base de caoutchouc naturel. Dans certains cas, la matrice élastomérique peut avantageusement être entièrement constituée de caoutchouc naturel (100% de la matrice élastomérique est constituée de caoutchouc naturel). Cette variante est préférentiellement mise en œuvre lorsqu'il s'agit d'utiliser la composition de caoutchouc pour fabriquer des flancs, des bandes de roulement pour pneumatiques de véhicules utilitaires tels que Poids Lourds ou encore certaines applications, telles que glace ou neige, de véhicules tourisme, ou encore pour fabriquer des composites renfort métallique/caoutchouc, tels que par exemple les nappes sommets ou carcasse.

30

Le caoutchouc naturel présent dans la matrice élastomérique est un caoutchouc naturel non halogéné.



La matrice élastomérique peut également, outre le caoutchouc naturel, comprendre au moins un autre élastomère diénique.

- 5 Dans ce cas, ce ou ces autres élastomères diéniques sont alors présents dans la matrice dans des proportions comprises entre 0 et 50 % en poids (les bornes de ce domaine étant exclues), préférentiellement de 5% à 40%, encore plus préférentiellement de 15% à 40%.

Dans le cas d'un coupage avec au moins un autre élastomère diénique, la fraction pondérale  
10 du caoutchouc naturel non halogéné dans la matrice élastomérique est majoritaire et de préférence supérieure ou égale à 50% en poids du poids total de la matrice, encore plus préférentiellement de 60% à 85% en poids du poids total de la matrice.

On appelle fraction pondérale majoritaire selon l'invention la fraction pondérale la plus  
15 élevée du coupage. Ainsi, dans un coupage ternaire NR/élastomère A/élastomère B, les fractions pondérales peuvent être réparties selon les proportions 45/30/25 ou 40/40/20 ou 40/30/30, les fractions pondérales majoritaires étant respectivement 45 ou 40 et dans un coupage binaire NR/élastomère, les fractions pondérales peuvent être réparties selon les proportions 50/50 ou 70/30, les fractions pondérales majoritaires étant 50 ou 70.

20

Par élastomère diénique, doit être compris selon l'invention tout caoutchouc naturel, éventuellement fonctionnalisé, ou tout élastomère synthétique issu au moins en partie de monomères diènes. Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12  
25 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyloaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 % à 99 % en poids d'unités diéniques, et de 1 à 80 % en poids d'unités vinyloaromatiques. Le caoutchouc naturel éventuellement fonctionnalisé est préférentiellement un caoutchouc  
30 époxydé.

L'élastomère diénique constituant une partie de la matrice élastomérique selon l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les polyisoprènes (PI), les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères  
5 sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Parmi  
10 ces copolymères, les copolymères de butadiène et d'un monomère vinylaromatique, plus particulièrement le copolymère de butadiène-styrène (SBR), sont particulièrement préférés.

L'élastomère diénique constituant une partie de la matrice élastomérique selon l'invention peut être étoilé, couplé, fonctionnalisé ou non, de manière connue en soi, au moyen  
15 d'agents de fonctionnalisation, de couplage ou d'étoilage connus de l'homme de l'art. On peut par exemple citer parmi d'autres plus classiques, les élastomères couplés selon les procédés décrits dans les demandes au nom des Demanderesses WO 08/141702, FR 2 2910 64, FR 2 291 065 et FR 07/60442.

20 La composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins trois composés, dont une charge renforçante dans des proportions allant de 35 à 200 pce. De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale est compris entre 40 et 140 pce, plus préférentiellement entre 50 et 130 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières du pneumatique visées; le niveau de renforcement attendu sur  
25 un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneumatique moto, un pneumatique pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

La charge renforçante est constituée d'une charge organique renforçante telle que du noir  
30 de carbone ou d'une charge inorganique renforçante, telle que de la silice renforçante, dans des proportions allant de 0 à 100% en poids du poids total de la composition, ou d'un coupage charge organique(s)/charge inorganique(s) selon l'application visée. La proportion

de charge organique ou inorganique est respectivement préférentiellement supérieure ou égale à 50% en poids du poids total de la composition, plus particulièrement supérieure à 55% selon l'application visée. La seconde charge renforçante contenue en coupage (mélange) de la charge renforçante majoritaire est alors préférentiellement présente selon  
5 une fraction pondérale inférieure à 50 % par rapport au poids total de la composition.

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

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  
20 surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées. A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants.

25

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

Comme charge organique renforçante conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, FF, FEF, GPF et SRF conventionnellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone  
5 renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, mais aussi des noirs plus grossiers comme par exemple les noirs N550 ou N683. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés au caoutchouc naturel sous la forme d'un masterbatch.

Les coupages noir/ silice ou les noirs partiellement ou intégralement recouverts de silice  
10 conviennent pour constituer la charge renforçante. Conviennent également les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

15 Comme exemples de charges organiques renforçantes autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793, ou encore les charges organiques de polyvinyl non aromatique fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

20

Dans le cas où la charge renforçante ne contient qu'une charge inorganique renforçante majoritaire et du noir de carbone, la fraction pondérale de ce noir de carbone dans ladite charge renforçante est plus préférentiellement choisie inférieure ou égale à 30 % par rapport au poids total de la charge renforçante.

25

Dans le cas où la charge renforçante contient une charge inorganique renforçante, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend au moins quatre composés, dont un agent de couplage pour coupler la charge inorganique renforçante au caoutchouc naturel et aux éventuels élastomères diéniques qui composent la matrice élastomérique.

30

Par agent de couplage, on entend plus précisément un agent apte à établir une liaison suffisante de nature chimique et/ou physique entre la charge considérée et l'élastomère,

tout en facilitant la dispersion de cette charge au sein de la matrice élastomère. Un tel agent de liaison, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée " Y-T-X' ", dans laquelle :

- 5 • Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (-OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);
- 10 • X' représente un groupe fonctionnel (fonction " X' ") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;
- 15 • T représente un groupe divalent permettant de relier Y et X'.

Des agents dits de recouvrement des particules de charge inorganique peuvent également être utilisés, qui sont susceptibles d'améliorer encore, en se liant aux sites fonctionnels de surface de la charge inorganique et en la recouvrant ainsi au moins partiellement, la dispersion de cette dernière dans la matrice élastomérique, abaisser ainsi sa viscosité à cru et améliorer globalement sa mise en œuvre à l'état cru.

De tels agents de recouvrement appartiennent essentiellement à la famille des polyols (par exemple des diols, des triols tels que glycérol ou ses dérivés), des polyéthers (par exemple des polyéthylène-glycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosilanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des hydroxysilanes, des alkylalkoxysilanes, notamment des alkyltriéthoxysilanes comme par exemple le 1-octyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Evonik sous la dénomination « Dynasylan Octeo ». Ces agents de recouvrement sont bien connus en compositions de caoutchouc pour pneumatique renforcées d'une charge inorganique ; ils ont été décrits, par exemples, dans les demandes de brevet WO 00/05300, WO 01/55252, WO 01/96442, WO 02/031041, WO 02/053634, WO 02/083782, WO 03/002648, WO

03/002653, WO 03/016387, WO 2006/002993, WO 2006/125533, WO 2007/017060 et WO 2007/003408.

Les agents de liaison ne doivent pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X' active vis-à-vis de l'élastomère. On peut utiliser tout agent de liaison connu pour, ou susceptible d'assurer efficacement dans les compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison (ou le couplage) entre une charge inorganique renforçante telle que de la silice et un élastomère diénique, comme par exemple des organosilanes, notamment des alcoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou encore des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X' et Y précitées. Des agents de liaison silice/élastomère, notamment, ont été décrits dans un grand nombre de documents, les plus connus étant des alcoxysilanes bifonctionnels tels que des alcoxysilanes polysulfurés. On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POSS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POSS porteurs de

groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple d'autres silanes porteurs  
5 au moins d'une fonction thiol (SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloquée, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6849754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

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

10

Dans les compositions conformes à l'invention, le taux d'agent de couplage est avantageusement inférieur à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus préférentiellement de 3 à 10 pce, en particulier de 4 à 7 pce. Ce taux est aisément ajusté par  
15 l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait  
20 recouverte d'une couche inorganique telle que silice, comme par exemple à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547, 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  
25 l'élastomère.

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques comme décrits ci-dessus, ou plus généralement des  
30 agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces

agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

5 Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes ou plastifiantes, des accepteurs  
10 (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, des promoteurs d'adhésion tels que des composés à base de cobalt, des agents plastifiants,  
15 préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les plastifiants éthers, les plastifiants esters (par exemple les trioléates de glycérol), les résines hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30 °C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO  
20 2007/017060, et les mélanges de tels composés.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc telle que décrite précédemment.

25 Il convient de noter que, selon l'invention, le composé poly-amine peut être incorporé, sur outil ouvert de type outil à cylindres (mélangeur externe) ou sur outil fermé de type mélangeur interne, à tout moment dans le procédé de préparation de la composition de caoutchouc décrite plus haut, y compris lors de la fabrication du caoutchouc naturel sur son site de production.

30

La composition est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : (i) une première phase de



travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie (ii) d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, encore dite phase de finition, au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation. Par système de réticulation, on entend indifféremment les agents de réticulation utilisés conventionnellement avec les charges inorganiques et les agents de vulcanisation conventionnellement utilisés tels que le soufre et les accélérateurs de vulcanisation.

10 A titre d'exemple, la première 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, dans un premier temps à une température comprise entre 55°C et 80°C, par exemple de l'ordre de 70°C, le ou les élastomères diéniques, puis dans un second temps à une température comprise entre 80°C et 110°C, par exemple de l'ordre de 100°C, la charge renforçante, le composé poly-amine primaire au faible taux précité, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et les autres additifs, à l'exception du système de réticulation ou vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 6 minutes avec une température de tombée maximale de 180°C.

20 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à une température comprise entre 20°C et 50°C, par exemple de l'ordre de 30°C, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindre ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 6 minutes.

25

Le procédé conforme à l'invention pour préparer une composition de caoutchouc selon l'invention comporte au moins les étapes suivantes :

• la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 200 °C, de préférence entre 145°C et 185°C, pendant une durée comprise de préférence entre 2 et 6 minutes, d'un premier temps de travail thermomécanique (parfois qualifié de phase " non productive") des constituants de base nécessaires de la composition de

caoutchouc et du composé poly-amine primaire au faible taux précité, à l'exception du système de réticulation par incorporation de manière intime, par malaxage en une ou plusieurs étapes, à la matrice élastomère à base de caoutchouc naturel, de constituants de la composition, puis

5

- la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, de préférence inférieure à 110 °C (parfois qualifié de phase "productive"), pendant une durée comprise de préférence entre 2 et 6 minutes, d'un second temps de travail mécanique, avantageusement sur outil à cylindres, au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation

10

Il convient de noter que, selon le procédé conforme à l'invention, le composé poly-amine primaire qui doit être incorporé dans la composition doit être incorporé à un faible taux, c'est-à-dire à un taux compris entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère et préférentiellement allant de 1 à 6 mmol pour 100g d'élastomère.

15

Le composé poly-amine répondant aux formules 1 ou 2 décrites ci-dessus peut donc être incorporé

20

- soit comme additif lors de la fabrication du caoutchouc naturel sur son site de production,.

- soit comme ingrédient de la composition de caoutchouc selon l'invention:

- lors de la réalisation préalable d'un masterbatch caoutchouc naturel/ poly-amine sur outil ouvert de type outil à cylindres (mélangeur externe) ou sur outil fermé de type mélangeur interne,

25

- sans réalisation préalable d'un masterbatch, directement dans le mélangeur interne lors de la première phase non productive avec les autres composés de la composition de caoutchouc.

30

C'est pourquoi, selon une variante du procédé selon l'invention ladite variante comprend, préalablement à la réalisation de l'étape (i) précitée, les étapes de la fabrication classique du caoutchouc naturel qui comprend l'adjonction du composé poly-amine.

Une autre variante du procédé selon l'invention comprend, préalablement à la réalisation de l'étape (i) précitée, une étape de préparation d'un masterbatch à base de caoutchouc naturel non halogéné et du composé poly-amine répondant aux formules 1 ou 2.

5

Selon une autre variante du procédé de l'invention, tous les constituants de base de la composition de l'invention, y compris le composé poly-amine mais à l'exception du système de vulcanisation, sont incorporés au cours de la première étape (i), phase dite non-productive.

10

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisable comme produit semi- fini en caoutchouc destiné au pneumatique.

15

L'invention a également pour objet un pneumatique qui incorpore dans au moins un de ses éléments constitutifs une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention.

20

L'invention a tout particulièrement pour objet un produit semi-fini en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention, destiné à ces pneumatiques.

25

En raison de l'hystérèse réduite qui caractérise une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention par rapport à l'hystérèse de la composition dépourvue de composé poly-amine, on notera qu'un pneumatique dont la bande de roulement comprend la composition selon l'invention présente des propriétés hystériques améliorées, notamment permet de diminuer de manière significative l'hystérèse initiale de la composition synonyme d'une résistance au roulement avantageusement réduite.

30

En raison de l'hystérèse réduite qui caractérise une composition de caoutchouc renforcée selon l'invention par rapport à l'hystérèse d'une composition dépourvue de composé poly-amine, on notera également qu'un pneumatique dont les flancs ou tout ou partie des

compositions internes comprennent la composition de l'invention présente un auto-échauffement significativement réduit, et par conséquent une endurance améliorée. On entend par compositions internes les compositions destinées à la fabrication des nappes d'armature de sommet, des nappes d'armature de carcasse, des bourrelets, des protecteurs, des sous-couches, des blocs de caoutchouc et autres gommes internes, notamment les gommes de découplage, destinés à assurer la liaison ou l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des véhicules tourisme, à des véhicules industriels choisis parmi les camionnettes, "Poids- lourd" – i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

## **I. MESURES ET TESTS UTILISES**

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et après cuisson, comme indiqué ci-après:

- a) la viscosité Mooney ML (1+4) à 100° C: mesurée selon la norme ASTM: D-1646, intitulée " Mooney " dans les tableaux,
- b) la dureté SHORE A: mesures effectuées selon la norme DIN 53505
- c) l'indice de cassage Scott à 23°C: on détermine la contrainte à la rupture (FR) en MPa et l'allongement à la rupture (AR) en %. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ISO 37.

d) La propriété dynamique  $\tan(\delta)_{\max}$  est mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la

5 fréquence de 10 Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête-crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte  $\tan \delta$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan \delta$  observée ( $\tan(\delta)_{\max}$ )

10

## II. PREPARATION DES MASTERBATCHES

Plusieurs molécules de poly-amine ont été utilisées comme additif du caoutchouc naturel pour fabriquer un masterbatch conformément à une variante du procédé de l'invention :

15

- le 1,6-hexaméthylène diamine (HMDA),
- le 1,8-octamethylenediamine (DAO),
- le 1,4-diaminocyclohexane (1,4DACH),
- le N,N-bis(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine (TAEA).

20

Le caoutchouc naturel utilisé pour constituer les masterbatches (M.. par exemple, MC, MD ou ME) est un NR référencé TSR20.

Le mode d'incorporation de la molécule est le suivant :

25

Sur un outil à cylindres dont les rouleaux ont un diamètre égal à 150 mm, un entre-fer égal à 2 mm et une vitesse de rotation des rouleaux de 20 tour.min<sup>-1</sup>, le caoutchouc naturel subit les étapes suivantes :

30

- 1) 3 passes du caoutchouc naturel initialement à température ambiante ;
- 2) ajout d'une quantité donnée de composé poly-amine sous forme de poudre ;
- 3) réalisation de 12 passes de manière à disperser la poudre et à homogénéiser l'échantillon.

Le détail est présenté dans le tableau 1 ci-dessous :

Les étapes subies par le caoutchouc naturel sont signalées d'une croix dans le tableau:

5

10

Tableau 1

Elastomère ou masterbatch	Type	Poly-amine	Quantité en pce	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère	Etape 1	Etape 2	Etape 3
B	TSR20				X		X
MC	TSR20	HMDA	0,30	2,6	X	X	X
MD	TSR20	TAEA	0,25	1,7	X	X	X
ME	TSR20	1.4DACH	0,29	2,6	X	X	X

Les quantités ajoutées des différentes poly-amines sont identiques en terme de nombre de moles de fonctions amines primaires.

15

### III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Les exemples de réalisation ont pour but de comparer les propriétés d'une composition conforme à l'invention comportant un composé poly-amine à faible taux et préparée selon le procédé conforme à l'invention à une autre composition identique mais ne comportant pas de composé poly-amine. Le mode opératoire de réalisation des compositions est le même pour toutes les compositions testées.

25 Les exemples montrent les propriétés améliorées, notamment l'hystérèse d'une composition conforme à l'invention lorsque la charge renforçante est à 100% une charge organique comme le noir de carbone.

**Exemple 1**

Les compositions testées présentent la formulation suivante (exprimée en pce : parties pour cent parties d'élastomère) :

5

Elastomère diénique (1)	100
Charge (2)	54
Anti oxydant (3)	4
Paraffine	1
Acide stéarique (4)	1,5
ZnO (5)	3
Accélérateur (6)	1,1
Soufre	1,1

(1) = *Caoutchouc naturel*

(2) = *noir de carbone N234*

(3) = *N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys)*

10

(4) = *"Pristerene 4931" de la société Uniquema*

(5) = *grade industriel de la société Umicore*

(6) = *CBS de la société Flexsys*

15 Chacune des compositions est réalisée, dans un premier temps, par un travail thermomécanique, puis, dans un second temps de finition, par un travail mécanique.

On introduit successivement, dans un mélangeur interne de laboratoire de type 'Banbury', dont la capacité est de 85 cm<sup>3</sup>, qui est rempli à 70% et dont la température initiale est d'environ 80°C, l'élastomère et 30 secondes après, le noir de carbone, l'acide stéarique,

20 l'oxyde de zinc, l'antioxydant et la paraffine.

On conduit l'étape de travail thermomécanique pendant 3 à 6 minutes, jusqu'à une température maximale de tombée de 165°C environ.

Le premier temps précité de travail thermomécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 70 tr/min.

25 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe (homo-finiisseur), on ajoute, le soufre et la sulfénamide à 30°C, en mélangeant encore le tout pendant une durée de 3 à 4 minutes (second temps précité de travail mécanique).

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées, soit sous forme de plaques (d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm) ou fines feuilles de caoutchouc, pour la mesure de leurs propriétés avant et après réticulation.

Les compositions ainsi obtenues peuvent également être extrudées sous la forme de  
5 profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques.

Résultats obtenus :

Tableau 2

10

Composition	B	C	D	E
Elastomère ou Masterbatch	B	MC	MD	ME
<b><u>Propriétés à l'état non réticulé</u></b>				
ML 1+4 à 100°C (“Mooney mélange”)	100	121	108	113
<b><u>Propriétés dynamiques en fonction de la déformation</u></b>				
tan ( $\delta$ ) max à 23°C	100	91	94	94

On notera que les compositions C, D et E selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition B à base d'un NR uniquement travaillé sur outil.

15 Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de tan ( $\delta$ ) max à 23°C des compositions C, D et E sont inférieures à celles de la composition B à base d'un NR uniquement passé sur outil.

Les masterbatches MC, MD ou ME comprenant une poly-amine selon l'invention permettent d'améliorer les propriétés hystérétiques par rapport au caoutchouc naturel B  
20 passé sur outil sans introduction de molécule.

En d'autres termes, les compositions C, D et E selon l'invention à base de NR comprenant une poly-amine présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition B à base de NR non modifié du fait d'une hystérèse réduite.

25

## Exemple 2



Les compositions testées sont préparées sans réalisation préalable et avec réalisation préalable d'un masterbatch comme décrit ci-dessus.

**Voie masterbatch :**

- 5 Le détail est présenté dans le tableau 3 ci-dessous.

Les étapes subies par le caoutchouc naturel sont signalées d'une croix dans le tableau.

10

Tableau 3

Elastomère ou masterbatch	Type	Poly-amine	Quantité en pce	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère	Etape 1	Etape 2	Etape 3
A	TSR20						
B	TSR20				X		X
MF	TSR20	HMDA	0,3	2,6	X	X	X
MH	TSR20	HMDA	0,7	6,0	X	X	X
MI	TSR20	DAO	0,37	2,6	X	X	X
MJ	TSR20	DAO	0,62	4,3	X	X	X
MK	TSR20	DAO	0,87	6,0	X	X	X

**Introduction directe** au mélangeur interne

- 15 Le détail est présenté dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Référence mélange	Type	Poly-amine	Quantité en pce	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère	Introduction
MI L	TSR20	DAO	0,62	4,3	au mélangeur interne en même temps que l'élastomère

20

Les compositions testées présentent la même formulation que celle décrite à l'exemple 1.

Chacune des compositions suivantes est réalisée, dans un premier temps, par un travail thermomécanique, puis, dans un second temps de finition, par un travail mécanique.

On introduit, dans un mélangeur interne de laboratoire de type 'Banbury', dont la capacité est de 400 cm<sup>3</sup>, qui est rempli à 75% et dont la température initiale est d'environ 70°C, l'élastomère ou le masterbatch. A 100°C, sont introduits le noir de carbone, l'acide stéarique, l'oxyde de zinc, l'antioxydant, la paraffine et dans le cas du mélange MI L, la poly-amine.

On conduit l'étape de travail thermomécanique pendant 3 à 5 minutes.

Le premier temps précité de travail thermomécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 65-70 tr/min.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe (homo-finisher), on ajoute le soufre et la sulfénamide à 30°C, en mélangeant encore le tout pendant une durée de 3 à 4 minutes (second temps précité de travail mécanique).

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

Les compositions ainsi obtenues peuvent également être extrudées sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques.

20

Compositions A, B, F, H, I, J et K, le détail est présenté dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

Composition	A	B	F	H	I	J	K
Elastomère ou Masterbatch	A	B	MF	MH	MI	MJ	MK
<b><u>Propriétés à l'état non réticulé</u></b>							
ML 1+4 à 100°C (“Mooney mélange”)	100	92	117	120	120	124	129
<b><u>Propriétés à l'état réticulé</u></b>							
Shore A à 23°C	100	101	103	103	102	105	103
<u>Indice de cassage Scott à 23°C</u>							
Fr	100	99	104	105	104	106	107
Ar (%)	555	538	541	541	524	542	536
<b><u>Propriétés dynamiques en fonction de la déformation</u></b>							
tan (δ) max à 23°C	100	106	96	95	93	93	91

On notera que les compositions F, H, I, J et K selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de molécule poly-amine.

- 5 Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de  $\tan(\delta)$  max des compositions F, H, I, J et K sont inférieures à celles de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de molécule.

En d'autres termes, les compositions F, H, I, J et K selon l'invention à base de NR  
10 comprenant une diamine présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base de NR non modifié, à celles de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de composé poly-amine du fait d'une hystérèse  $\tan(\delta)$  nettement réduite.

- 15 Compositions J et L : effet introduction, le détail est présenté dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Composition	A	J	L
Elastomère ou Masterbatch	A	MJ	MI L
<b><u>Propriétés à l'état non réticulé</u></b>			
ML 1+4 à 100°C (“Mooney mélange”)	100	124	128
<b><u>Propriétés à l'état réticulé</u></b>			
Shore A à 23°C	100	105	105
<u>Indice de cassage Scott à 23°C</u>			
FR	100	106	106
AR (%)	555	542	519
<b><u>Propriétés dynamiques en fonction de la déformation</u></b>			
$\tan(\delta)$ max à 23°C	100	93	95

20

On notera que les compositions J et L selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition A à base d'un NR non modifié.

Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de  $\tan(\delta)$  max des compositions J et L sont inférieures à celles de la composition A à base d'un NR non  
25 modifié.

La voie masterbatch MJ ou l'introduction directe MI L comprenant la même diamine selon l'invention permet d'améliorer les propriétés hystérétiques des compositions à base de NR par rapport à celles de la composition A non modifiée par l'ajout d'une poly-amine.

5 En d'autres termes, les compositions J et L selon l'invention à base de NR comprenant une diamine introduite dans le caoutchouc naturel, soit avant la réalisation du mélange au mélangeur (voie masterbatch), soit introduite directement lors de la réalisation du mélange, présentent des propriétés de caoutchouerie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base de NR non modifié du fait d'une hystérèse  $\tan(\delta)$  réduite.

10

### Exemple 3

15 Les compositions testées sont préparées sans réalisation préalable d'un masterbatch ou avec réalisation préalable d'un masterbatch ou avec réalisation d'un masterbatch au mélangeur interne.

#### Voie masterbatch :

20 Le détail est présenté dans le tableau 7 ci-dessous.

Les étapes subies par le caoutchouc naturel sont signalées d'une croix dans le tableau.

Tableau 7

Elastomère ou masterbatch	Type	Poly- amine	Quantité en pcc	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère	Etape 1	Etape 2	Etape 3
A	TSR20						
B	TSR20				X		X
MM	TSR20	DAO	0,2	1,4	X	X	X
MN	TSR20	DAO	0,37	2,6	X	X	X
MO	TSR20	DAO	0,62	4,3	X	X	X
MP	TSR20	DAO	0,87	6,0	X	X	X

**Introduction directe au mélangeur interne**

Le détail est présenté dans le tableau 8 ci-dessous.

5

Tableau 8

Référence mélange	Type	Poly-amine	Quantité en pce	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère	Introduction
MI Q	TSR20	DAO	0,2	1,4	En même temps que l'élastomère au mélangeur interne
MI R	TSR20	DAO	0,37	2,6	En même temps que l'élastomère au mélangeur interne
MI S	TSR20	DAO	0,62	4,3	En même temps que l'élastomère au mélangeur interne
MI T	TSR20	DAO	0,87	6,0	En même temps que l'élastomère au mélangeur interne

**Réalisation du masterbatch au mélangeur interne :**

10

Le détail est présenté dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

Référence mélange	Type	Poly-amine	Quantité en pce	Quantité en mmol pour 100g d'élastomère
MU	TSR20	DAO	0,37	2,6

15

Le masterbatch MU a été réalisé avec un NR TSR20 modifié préalablement au mélangeur interne dans les conditions suivantes:

On introduit, dans un mélangeur interne de laboratoire de type 'Banbury', dont la capacité est de 400 cm<sup>3</sup>, qui est rempli à 85% et dont la température initiale est d'environ 70°C, l'élastomère. A 100°C, la DAO est introduite.

On conduit l'étape de travail thermomécanique pendant 3 à 5 minutes jusqu'à une température maximale de tombée de 180°C environ.

Le premier temps précité de travail thermomécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 80 tr/min.

Chacune des compositions testées présente la formulation suivante (exprimée en pce : parties pour cent parties d'élastomère) :

Elastomère diénique (1)	100
Charge (2)	54
Anti oxydant (3)	4
Paraffine	1
Acide stéarique (4)	1,5
ZnO (5)	3
Accélérateur (6)	1,1
Soufre	1,1
CTP (7)	0,3

(1) = *Caoutchouc naturel*

(2) = *noir de carbone N234*

(3) = *N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys)*

(4) = *"Pristerene 4931 » de la société Uniquema*

(5) = *grade industriel de la société Umicore*

(6) = *CBS de la société Flexsys*

(7) = *cyclohexylthiophthalimide*

Chacune des compositions suivantes est réalisée, dans un premier temps, par un travail thermomécanique, puis, dans un second temps de finition, par un travail mécanique.

On introduit, dans un mélangeur interne de laboratoire de type 'Banbury', dont la capacité est de 400 cm<sup>3</sup>, qui est rempli à 75% et dont la température initiale est d'environ 70°C, l'élastomère ou le masterbatch. A 100°C, sont introduits le noir de carbone, l'acide stéarique, l'oxyde de zinc, l'antioxydant, la paraffine et dans le cas des mélanges MI Q, MI R, MI S et MI T, la poly-amine.



On conduit l'étape de travail thermomécanique pendant 3 à 5 minutes.

Le premier temps précité de travail thermomécanique est ainsi réalisé, étant précisé que la vitesse moyenne des palettes lors de ce premier temps est de 65-70 tr/min.

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis, dans un mélangeur externe  
5 (homo-finiisseur), on ajoute le soufre, la sulfénamide et le CTP à 30°C, en mélangeant encore le tout pendant une durée de 3 à 4 minutes (second temps précité de travail mécanique).

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

Les compositions ainsi obtenues peuvent également être extrudées sous la forme de profilés directement utilisables, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques.

15 Résultats obtenus :

Compositions A, B, M, N, O, P, Q, R, S, T et U, le détail est présenté dans le tableau 10 ci-dessous:

Tableau 10

Compositions	A	B	M	N	O	P	Q	R	S	T	U <sup>5</sup>
Elastomère ou Masterbatch	A	B	MM	MN	MO	MP	MI Q	MI R	MI S	MI T	MU
<b><u>Propriétés à l'état non réticulé</u></b>											
ML 1+4 à 100°C (**Mooney mélange**)	100	106	107	118	127	121	121	129	131	131	<sup>10</sup> 122
<b><u>Propriétés à l'état réticulé</u></b>											
Shore A à 23°C	100	101	102	101	102	103	101	101	101	103	103
Indice de cassage Scott à 23°C											<sup>15</sup>
FR	100	101	99	99	96	96	104	104	101	99	102
AR (%)	549	535	517	521	488	488	539	542	512	515	535
<b><u>Propriétés dynamiques en fonction de la déformation</u></b>											20
tan (δ) max à 23°C	100	99	95	91	90	89	90	93	84	89	93

On notera que d'une part les compositions M, N, O et P selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition A à base d'un NR non modifié par l'ajout d'un composé poly-amine et à celle de la composition B à base d'un NR  
5 passé sur outil sans introduction de composé poly-amine.

Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de  $\tan(\delta)$  max des compositions M, N, O et P sont inférieures à celles de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de molécule.

10 En d'autres termes, les compositions M, N, O et P selon l'invention à base de NR comprenant une diamine introduite dans le caoutchouc naturel avant la réalisation du mélange au mélangeur (voie masterbatch) présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base de NR non modifié du fait d'une hystérèse  $\tan(\delta)$  max réduite.

15

On notera que d'autre part les compositions Q, R, S et T selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition A à base d'un NR non modifié par l'ajout d'un composé poly-amine et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de molécule.

20 Concernant les propriétés dynamiques, on notera que les valeurs de  $\tan(\delta)$  max des compositions Q, R, S et T sont inférieures à celles de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de molécule.

En d'autres termes, les compositions Q, R, S et T selon l'invention à base de NR  
25 comprenant une diamine introduite au mélangeur lors de la réalisation du mélange présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base de NR non modifié du fait d'une hystérèse  $\tan(\delta)$  réduite.

30 Enfin, quel que soit le mode d'introduction du composé poly-amine dans le caoutchouc naturel, soit par la voie masterbatch (réalisé sur outil ou au mélangeur) d'une part, soit par l'introduction du composé poly-amine au mélangeur d'autre part, les compositions N, R et

U selon l'invention présentent une valeur de Mooney « mélange » supérieure à celle de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de composé poly-amine.

Concernant les propriétés dynamiques on notera que les valeurs de  $\tan(\delta)$  max des compositions N, R et U sont inférieures à celles de la composition A à base d'un NR non modifié et à celle de la composition B à base d'un NR passé sur outil sans introduction de composé poly-amine.

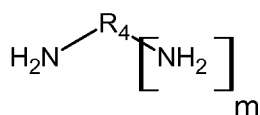
En d'autres termes, les compositions N, R et U à base de NR comprenant une diamine introduite dans le caoutchouc naturel selon les modes d'introduction selon l'invention présentent des propriétés de caoutchouterie à l'état réticulé qui sont améliorées par rapport à celles de la composition A à base de NR non modifié du fait d'une hystérèse  $\tan(\delta)$  max réduite.

15

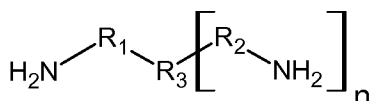
20

## REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc renforcée à base au moins (a) d'une matrice élastomérique  
 5 comprenant du caoutchouc naturel non halogéné, (b) d'une charge renforçante, (c) d'un composé poly-amine primaire répondant aux formules 1 ou 2 suivantes:



Formule 1



Formule 2

10

dans lesquelles :

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone et les hétérocycles, identiques ou  
 15 différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;
- $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les alkyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les alkylyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les alkylyliènes ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les cycloalkyliènes ayant de 5 à 24 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aryliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 7 à 25 atomes de carbone, les aralkyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, les aralyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et les  
 20 atomes de carbone, les aralyliènes ayant de 6 à 18 atomes de carbone, et les hétérocycles, identiques ou différents, ayant de 4 à 25 atomes de carbone;

25

- $R_3$  comporte éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s), identiques ou différents, choisi(s) parmi O, N, S et Si.
  - m est égal à 1, 2 ou 3.
  - n est égal à 1, 2 ou 3.
- 5 dans une quantité comprise entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé poly-amine est présent dans une quantité allant préférentiellement de 1 à 6 mmol..
- 10 3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la fraction pondérale du caoutchouc naturel dans la matrice élastomérique est supérieure ou égale à 50% en poids du poids total de la matrice.
4. Composition de caoutchouc selon la revendication 3, caractérisée en ce que la matrice  
15 élastomérique est constituée à 100% de caoutchouc naturel.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend une charge organique, par exemple du noir de carbone, dans une proportion de 100% en poids du poids total de la composition.  
20
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend une charge inorganique, par exemple une silice renforçante, et en ce qu'elle comporte en outre un agent de couplage.
- 25 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 6, caractérisée en ce que la charge renforçante comprend une charge inorganique renforçante dans des proportions allant de 55% à 100% en poids du poids total de la composition.
8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée  
30 en ce que le composé poly-amine ayant au moins deux fonctions amines primaires est choisi parmi les di-amines, tri-amines et tétra-amines.

9. Composition de caoutchouc selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé poly-amine est choisi parmi les 1,6-hexaméthylènediamine, 1,8-octaméthylènediamine, 1,4-diaminocyclohexane, 1,2-diaminocyclohexane, N,N-bis(2-aminoéthyl)éthane-1,2-diamine .

5

10. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc renforcée telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes:

(i) la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 200 °C, d'un premier temps de travail thermomécanique des constituants de base nécessaires de la composition de caoutchouc, à l'exception du système de réticulation par incorporation de manière intime, par malaxage, à la matrice élastomérique à base de caoutchouc naturel, d'ingrédients de la composition, puis

10

(ii) la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, de préférence inférieure à 110 °C, d'un second temps de travail mécanique au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation

15

caractérisé en ce que, préalablement à la réalisation de l'étape (i) précitée, le procédé comprend les étapes de fabrication du caoutchouc naturel comprenant une étape d'adjonction du composé poly-amine primaire répondant aux formules 1 ou 2.

20

11. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc renforcée telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes:

(i) la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 200 °C, d'un premier temps de travail thermomécanique des constituants de base nécessaires de la composition de caoutchouc, à l'exception du système de réticulation, par incorporation de manière intime, par malaxage, à la matrice élastomérique à base de caoutchouc naturel, d'ingrédients de la composition, puis

25

(ii) la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, de préférence inférieure à 110 °C, d'un second temps de travail mécanique au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation,

30

caractérisé en ce que, préalablement à la réalisation de l'étape (i) précitée, le procédé comprend une étape de préparation d'un masterbatch à base de caoutchouc naturel non halogéné et du composé poly-amine primaire.

12. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc renforcée telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes suivantes:

(i) la réalisation, à une température maximale comprise entre 130 °C et 200 °C, d'un premier temps de travail thermomécanique des constituants de base nécessaires de la composition de caoutchouc, à l'exception du système de réticulation, par incorporation de manière intime, par malaxage, à la matrice élastomérique à base de caoutchouc naturel, d'ingrédients de la composition, puis

(ii) la réalisation, à une température inférieure à ladite température maximale dudit premier temps, de préférence inférieure à 110 °C, d'un second temps de travail mécanique au cours duquel est incorporé ledit système de réticulation caractérisé en ce que l'ajout du composé poly-amine primaire est réalisé directement lors de la phase (i) avec les autres composés de la composition.

13. Procédé de préparation d'un composant du pneumatique selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le composé poly-amine primaire est ajouté à un faible taux compris entre 0 et 7 mmol pour 100g d'élastomère.

14. Produit semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

15. Pneumatique, caractérisé en ce qu'il comporte un produit semi-fini selon la revendication 14.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/059829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L21/00  
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)  
B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 198938 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-273428 XP002599546 & JP 1 197542 A (BRIDGESTONE TIRE KK) 9 August 1989 (1989-08-09)	1-9, 14, 15
A	* abstract	10-13
X	US 2005/085583 A1 (HONG SUNG W [US]) 21 April 2005 (2005-04-21)	1-9, 14, 15
A	the whole document	10-13
A	DE 10 2007 019742 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 31 October 2007 (2007-10-31) the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2010

Date of mailing of the international search report

26/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Höfler, Thomas

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/059829

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 918 307 A2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 7 May 2008 (2008-05-07) the whole document -----	1-15
A	US 3 038 868 A (JENNEN RENE G) 12 June 1962 (1962-06-12) the whole document -----	1-15
A	US 3 821 133 A (DORAN T ET AL) 28 June 1974 (1974-06-28) the whole document -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/059829

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 1197542	A	09-08-1989	NONE
US 2005085583	A1	21-04-2005	BR PI0415547 A 26-12-2006 EP 1675900 A1 05-07-2006 JP 4427060 B2 03-03-2010 JP 2007509226 T 12-04-2007 KR 20060096485 A 11-09-2006 WO 2005040264 A1 06-05-2005
DE 102007019742	A1	31-10-2007	CN 101063001 A 31-10-2007 JP 4163219 B2 08-10-2008 JP 2007291301 A 08-11-2007 US 2008045665 A1 21-02-2008
EP 1918307	A2	07-05-2008	US 2008103287 A1 01-05-2008
US 3038868	A	12-06-1962	CH 384202 A 15-11-1964 FR 1170742 A 16-01-1959 GB 841159 A 13-07-1960
US 3821133	A	28-06-1974	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2010/059829

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L21/00  
 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)  
 B60C C08L

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 198938 Thomson Scientific, London, GB; AN 1989-273428 XP002599546 & JP 1 197542 A (BRIDGESTONE TIRE KK) 9 août 1989 (1989-08-09) * abrégé	1-9, 14, 15
A	----- * abrégé	10-13
X	US 2005/085583 A1 (HONG SUNG W [US]) 21 avril 2005 (2005-04-21)	1-9, 14, 15
A	----- le document en entier	10-13
A	DE 10 2007 019742 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 31 octobre 2007 (2007-10-31) le document en entier ----- -/--	1-15

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/10/2010

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

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

Fonctionnaire autorisé

Höfler, Thomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 918 307 A2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 7 mai 2008 (2008-05-07) le document en entier -----	1-15
A	US 3 038 868 A (JENNEN RENE G) 12 juin 1962 (1962-06-12) le document en entier -----	1-15
A	US 3 821 133 A (DORAN T ET AL) 28 juin 1974 (1974-06-28) le document en entier -----	1-15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/059829

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 1197542	A	09-08-1989	AUCUN	
US 2005085583	A1	21-04-2005	BR PI0415547 A EP 1675900 A1 JP 4427060 B2 JP 2007509226 T KR 20060096485 A WO 2005040264 A1	26-12-2006 05-07-2006 03-03-2010 12-04-2007 11-09-2006 06-05-2005
DE 102007019742	A1	31-10-2007	CN 101063001 A JP 4163219 B2 JP 2007291301 A US 2008045665 A1	31-10-2007 08-10-2008 08-11-2007 21-02-2008
EP 1918307	A2	07-05-2008	US 2008103287 A1	01-05-2008
US 3038868	A	12-06-1962	CH 384202 A FR 1170742 A GB 841159 A	15-11-1964 16-01-1959 13-07-1960
US 3821133	A	28-06-1974	AUCUN	