

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 058 148

(21) Nº d'enregistrement national :

16 60555

(51) Int Cl<sup>8</sup> : C 08 L 7/00 (2017.01), C 08 L 9/00, C 08 K 3/04, 3/36,  
5/07, B 60 C 1/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31.10.16.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.05.18 Bulletin 18/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

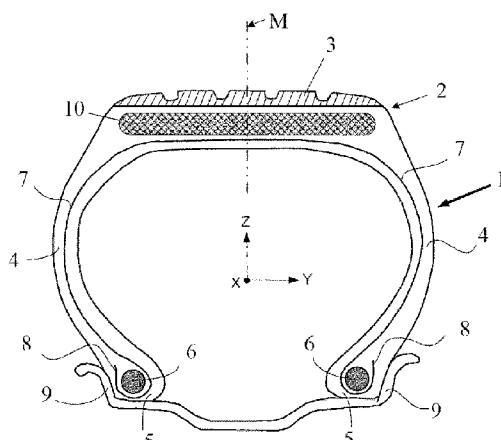
(72) Inventeur(s) : BARBOUTEAU JOEL, FRISCH AURIANE, MIMA KAZUHIDE et SHIOZAWA NAT-SUKO.

(73) Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

(74) Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

(54) COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE CHARGE RENFORCANTE SPECIFIQUE.

(57) L'invention concerne une composition de caoutchouc présentant une résistance au roulement améliorée à base d'au moins un élastomère diénique comprenant majoritairement un polyisoprène; une charge renforçante comprenant de 15 à 70 pce de noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 70 m<sup>2</sup>/g et/ou un COAN inférieur à 90 mL/100g, et de 5 à 20 pce de silice; un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide; et un système de réticulation composition dans laquelle le ratio de noir de carbone sur silice est supérieur à 1.



## COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE CHARGE RENFORCANTE SPECIFIQUE

La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc destinées notamment à la  
5 fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de mettre en œuvre des compositions caoutchouteuses utilisables pour la fabrication de divers produits semi-finis entrant dans la  
10 constitution d'enveloppes de pneumatiques tels que par exemple des sous-couches, des gommes de calandrage des nappes de tissu câblé ou des bandes de roulement afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

A cet effet, les manufacturiers ont développé des compositions de pneumatique permettant  
15 de diminuer cette résistance au roulement, notamment par l'introduction de silice comme charge renforçante, ou de résine de haute température de transition vitreuse comme plastifiant.

Par exemple, le document FR2729671 propose d'utiliser une silice de faible surface  
20 spécifique CTAB et BET à titre de charge renforçante dans la composition d'armature sommet de pneumatique. Par ailleurs, les Demandereuses ont déjà décrit l'utilisation de résines de haute Tg, comme décrit dans les documents WO-2005/087859 ou WO-2006/061064.

25 Néanmoins, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour diminuer davantage la résistance au roulement, de préférence sans pénaliser les autres propriétés des pneumatiques, en particulier les propriétés d'adhésion.

### Exposé de l'invention

30 Poursuivant leurs recherches, les Demandereuses ont découvert que l'utilisation d'une charge renforçante spécifique permet d'améliorer d'avantage la résistance au roulement de pneumatique, sans pénaliser, voire en améliorant, les autres propriétés de la composition, telles que la rigidité, l'adhésion de la composition à des renforts métalliques éventuellement présents, la résistance à l'usure, et sans pénaliser la mise en œuvre industrielle des  
35 compositions (processabilité).

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- un élastomère diénique comprenant majoritairement un polyisoprène ;

- une charge renforçante comprenant :
  - o de 15 à 70 pce de noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 70 m<sup>2</sup>/g et/ou un COAN inférieur à 90 mL/100g, et
  - o de 5 à 20 pce de silice ;
- 5 - un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide ; et
- un système de réticulation ;

dans laquelle le ratio de noir de carbone sur silice est supérieur à 1.

10 L'invention a également pour objet des articles en caoutchouc finis ou semi-finis pour pneumatiques et des pneumatiques comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

### Définitions

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

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

25 D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

30 Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend 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. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre n'est plus détectable car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).

35 Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la

composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse 5 par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description, peuvent 10 être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

## 15 Matrice élastomérique

La composition selon l'invention comprend au moins un élastomère diénique comprenant majoritairement au moins un polyisoprène. Ainsi, la composition selon l'invention peut contenir un seul polyisoprène ou un mélange d'un polyisoprène avec un ou plusieurs autres élastomères diéniques, la composition étant majoritairement constituée de polyisoprène.

20

Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère issu au moins en partie (*i.e.*, un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, 25 conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (%) en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). 35 Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

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

- (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 5 (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- 10 (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- (d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.
- 15 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6,013,718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que

décris par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5,977,238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6,815,473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6,503,973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres 5 exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

En résumé, l'élastomère diénique de la composition peut être choisi, par exemple, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par le caoutchouc naturel 10 (NR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène 15 (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Selon l'invention, l'élastomère diénique comprend majoritairement au moins un polyisoprène. Par "polyisoprène", on entend de manière connue un homopolymère ou un 20 copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou 25 d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). De préférence, le polyisoprène est choisi dans le groupe constitué par du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse et un de leurs mélanges, de préférence encore, le polyisoprène est du caoutchouc naturel.

L'au moins un polyisoprène est de préférence choisi dans le groupe constitué par le 30 caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. De préférence, le polyisoprène comporte un taux massique de liaisons cis 1,4 d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 98% par rapport à la masse du polyisoprène.

Préférentiellement le taux de polyisoprène, de préférence le caoutchouc naturel, est de 50 à 35 100 pce, plus préférentiellement de 60 à 100 pce, de manière plus préférentielle de 70 à 100 pce, plus préférentiellement encore de 80 à 100 pce et de manière très préférentielle de 90 à 100 pce. En particulier le taux de polyisoprène, de préférence encore de caoutchouc naturel, est très préférentiellement de 100 pce.

Qu'elles contiennent un seul polyisoprène ou un mélange d'au moins polyisoprène et d'un ou plusieurs élastomères diéniques, les compositions de l'invention peuvent être utilisées en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques, étant entendu que la matrice élastomérique (incluant les élastomères diéniques et synthétiques, et les polymères précités) comprenne majoritairement du polyisoprène. De préférence, la composition selon l'invention ne contient pas d'élastomère thermoplastique ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

#### 10 Charge renforçante

La composition selon l'invention comprend une charge renforçante comprenant ou constituée par :

- de 15 à 70 pce de noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 70 m<sup>2</sup>/g et/ou un COAN inférieur à 90 mL/100g, et
- de 5 à 20 pce de silice.

La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P<sub>0</sub> : 0.1 à 0.3].

20

Dans la présente, on entend par « noir de carbone grossier » un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 70 m<sup>2</sup>/g.

Les noirs de carbone utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique) des séries 400, 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N550, N683, N772. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch, réalisé par voie sèche ou liquide (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

De préférence, le noir de carbone grossier présente une surface spécifique BET inférieure à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 32 à 49 m<sup>2</sup>/g.

De préférence encore, le noir de carbone grossier présente un indice d'absorption d'huile COAN inférieur à 90 mL/100g, de préférence inférieur à 87 mL/100g, de préférence

inférieur à 70 mL/100g. Avantageusement, le noir de carbone grossier présente un COAN compris dans un domaine allant de 50 à 85 mL/100g, de préférence de 55 à 85 mL/100g ou de préférence de 50 à 69 mL/100g.

- 5 Le COAN, ou indice d'absorption d'huile par des échantillons comprimés (« Compressed Oil Absorption Number » en anglais), des noir de carbone, est mesuré selon la norme ASTM D3493-16.

10 Le taux de noir de carbone grossier est compris dans un domaine allant de 15 à 70 pce. En dessous de 15 pce, il a été observé que la rigidité de la composition commence à ne plus être suffisante, alors qu'au-delà de 70 pce, les propriétés de cohésions commencent à se dégrader. De manière avantageuse, le taux de noir de carbone grossier est compris dans un domaine allant de 20 à 70 pce, de préférence de 30 à 65 pce, de préférence encore de 40 à 60 pce.

15

La silice utilisable dans le cadre de la présente invention peut être toute silice 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 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g.

20

La surface spécifique BET de la silice est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative p/p<sub>0</sub> : 0.05 à 0.17).

30

La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

35

De préférence, la silice présente une surface spécifique BET inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB est inférieure à 220 m<sup>2</sup>/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m<sup>2</sup>/g.

35

A titres de silices utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, 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 03/16837.

5 Le taux de silice est compris dans un domaine allant de 5 à 20 pce. En dessous de 5 pce, il a été observé que le compromis endurance/cohéSION n'est plus satisfaisant, alors qu'au-delà de 20 pce, la performance adhésive et la processabilité sont pénalisés. De manière avantageuse, le taux de silice est compris dans un domaine allant de 5 à 15 pce, de préférence de 10 à 15 pce.

10 Dans la composition selon l'invention, le taux total de noir de carbone et de silice est avantageusement compris entre 30 et 80 pce. En dessous de 30 pce, il a été observé que la rigidité de la composition commence à ne plus être suffisante, impactant négativement l'endurance et le comportement routier du pneumatique, alors qu'au-delà de 80 pce, la résistance au roulement est pénalisée. Avantageusement, le taux total de noir de carbone et 15 de silice est compris entre 40 et 70 pce, de préférence entre 50 et 70 pce ou de préférence entre 40 et 60 pce.

20 Dans la composition selon l'invention, le ratio massique de noir de carbone sur silice est supérieur à 1, par exemple supérieure à 1,1, par exemple supérieure à 1,2. En dessous de 1, il a été observé que la performance adhésive est dégradée. Avantageusement, le ratio massique de noir de carbone sur silice est compris dans un domaine allant de 2 à 10, de préférence de 3 à 8, de préférence de 4 à 7.

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

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

35

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

On peut citer notamment les composés alkoxy silane-polysulfure, en particulier les polysulfures de bis-(trialkoxy silylpropyle), tout particulièrement le disulfure de bis 3-triéthoxy silylpropyle (en abrégé "TESPD") et le tétrasulfure de bis 3-triéthoxy silylpropyle (en abrégé "TESPT"). On rappelle que le TESPD, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ , est 5 notamment commercialisé par la société Degussa sous les dénominations Si266 ou Si75 (dans le second cas, sous forme d'un mélange de disulfure (à 75% en poids) et de polysulfures). Le TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$  est commercialisé notamment par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50%) en poids sur du noir de carbone), sous la forme d'un mélange commercial de polysulfures  $S_x$  10 avec une valeur moyenne pour x qui est proche de 4.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent de couplage ou en être exempt. Avantageusement, la composition selon l'invention ne comprend pas d'agent de couplage ou en comprend moins de 11%, de préférence, moins de 5%, de préférence, moins de 4% en 15 masse par rapport à la masse de silice. Lorsque la composition comprend un agent de couplage, le taux d'agent de couplage peut être compris dans un domaine allant de 0,1 à 0,5 pce, de préférence de 0,1 à 0,3 pce.

### Système de réticulation

Le système de réticulation peut être à base soit de soufre moléculaire et/ou de donneurs de 20 soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, bien connus de l'homme du métier. Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (et/ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au 25 cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine).

Avantageusement, le taux de soufre dans la composition selon l'invention est supérieur à 2,5 30 pce. De préférence, le taux de soufre dans la composition est compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce, de préférence de 3 à 7 pce, de préférence encore de 4 à 6 pce.

On peut utiliser comme accélérateur ( primaire ou secondaire) tout composé susceptible 35 d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), 40 N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle

sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

### **Sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide**

5 La composition selon l'invention comprend un sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.

Le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide peut avantageusement être un acétylacétonate d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.

10

De préférence, le métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide du sel est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'erbium et leurs mélanges. De préférence encore, le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un sel de magnésium ou de néodyme, de préférence de magnésium. En d'autres termes, le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est avantageusement un acétylacétonate de magnésium ou de néodyme, de préférence un acétylacétonate de magnésium.

15

Le taux du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide peut être compris par exemple dans un domaine allant de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce et plus préférentiellement de 0,5 à 2 pce.

### **Additifs divers**

20

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également comporter tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, agents plastifiants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accélérateurs secondaires de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, etc.

25

La composition selon l'invention peut également comprendre de l'acide stéarique ou un de ses sels. A titre d'exemple de sel d'acide stéarique, on peut citer le stéarate de zinc ou le stéarate de cadmium. Le taux d'acide stéarique ou d'un de ses sels peut avantageusement être compris dans un domaine allant de 0,5 à 2 pce, de préférence de 0,5 à 1 pce.

30

La composition selon l'invention peut en outre comprendre un sel de cobalt. Par exemple le sel de cobalt peut être choisi dans le groupe constitué par les abiétates, les acétylacétonates, les tallates, les naphténates, les résinâtes et leurs mélanges. Le taux de sel de cobalt peut

35

avantageusement être compris dans un domaine allant de 0,5 à 2 pce, de préférence de 0,5 à 1 pce.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre un antioxydant choisi dans le  
5 groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées, les diphenylamines substituées, les triphénylamines substituées, les dérivés de la quinoléine, et leurs mélanges. De préférence, l'antioxydant est choisi dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées et leurs mélanges. Le taux d'antioxydant peut avantageusement être compris dans un domaine allant de 1 à 5 pce, de préférence de 2 à 3 pce.

10

La composition selon l'invention peut également comprendre un oxyde métallique. L'oxyde métallique peut être choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux du groupe II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges. De préférence, l'oxyde métallique est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de zinc, de magnésium, de cobalt, de nickel et leurs  
15 mélanges. De préférence encore, l'oxyde métallique est un oxyde de zinc. Le taux d'oxyde métallique peut avantageusement être compris dans un domaine allant de 2 à 20 pce, de préférence de 6 à 10 pce. Avantageusement, le ratio d'oxyde métallique sur l'acide stéarique ou l'un de ses sels est supérieur à 3, de préférence le ratio d'oxyde métallique sur l'acide stéarique ou l'un de ses sels est compris dans un domaine allant de 3 à 20, de préférence de  
20 5 à 15, de préférence de 5 à 10.

Par ailleurs, la composition peut comprendre un retardateur de vulcanisation ou en être exempte. Par exemple, la composition selon l'invention peut contenir moins de 1 pce, de préférence moins de 0,6 pce, de préférence moins de 0,3 pce, de préférence moins de 0,1 pce  
25 de retardateur de vulcanisation. A titre d'exemple de retardateur de vulcanisation on peut citer le N-cyclohexylthiophthalimide (CTP), commercialisé par exemple sous dénomination « Vulkalent G » par la société Lanxess.

Avantageusement, la composition selon l'invention ne comprend pas de résorcine et/ou de  
30 dérivé de résorcine et/ou d'hexaméthylène triamine et/ou de dérivé de mélamine, ou en comprend moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,4 pce. De préférence encore, la composition selon l'invention ne comprend pas du tout de résine renforçante, ou en comprend moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,4 pce.

35 **Articles de caoutchouc finis ou semi-finis et pneumatiques**

La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini, ainsi qu'un pneumatique comportant une composition selon l'invention. Sont concerné les articles et pneumatiques tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

La présente invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier 5 (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, et autres.

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

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

La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux 25 couches internes des pneumatiques.

Aussi, dans le pneumatique selon la présente invention la composition selon l'invention peut être présente dans au moins une couche interne. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les 30 bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordure, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordures et les combinaisons de ces couches internes. Dans la présente, on entend par « gomme de 35 bordure », une couche positionnée dans le pneumatique directement au contact de l'extrémité d'une nappe de renforcement, de l'extrémité d'un élément de renforcement ou d'une autre gomme de bordure.

Selon l'invention, l'article selon l'invention ou la couche interne du pneumatique selon 40 l'invention peut comprendre des renforts textiles ou métalliques. Il peut s'agir de tout renfort

textile ou métallique connu de l'homme du métier. De manière avantageuse, l'article selon l'invention ou la couche interne du pneumatique selon l'invention comprend des mono-filaments métalliques, de préférence en acier. De préférence, le diamètre des mono-filaments métalliques est compris entre 0,20 et 0,50 mm. De préférence, la densité des mono-filaments métalliques est comprise entre 120 et 180 fils/dm.

Par ailleurs, la composition selon l'invention est particulièrement bien adaptée pour les couches de caoutchouc (10a), (10b) et (10c) décrites dans les demandes WO 2013/117476 et WO 2013/117477. Aussi, le pneumatique selon la présente invention peut également comprendre un ceinture telle que définie dans la demande WO 2013/117476 ou WO 2013/117477. Le pneumatique selon l'invention peut être par exemple un pneumatique tel que défini dans la demande WO 2013/117476 ou WO 2013/117477 dans lequel une ou plusieurs des compositions (C1), (C2) ou (C3) comprennent ou sont constituées par une composition selon la présente invention.

15

Par exemple, le pneumatique selon l'invention peut être un pneumatique radial (1), définissant trois directions principales, circonférentielle (X), axiale (Y) et radiale (Z), comportant un sommet (2) surmonté d'une bande de roulement (3), deux flancs (4), deux bourrelets (5), chaque flanc (4) reliant chaque bourrelet (5) au sommet (2), une armature de carcasse (7) ancrée dans chacun des bourrelets (5) et s'étendant dans les flancs (4) et dans le sommet (2), une armature de sommet ou ceinture (10) s'étendant dans le sommet (2) selon la direction circonférentielle (X) et situé radialement entre l'armature de carcasse (7) et la bande de roulement (3), ladite ceinture (10) comportant un stratifié composite multicouche (10a, 10b, 10c) comportant au moins trois couches superposées de renforts (110, 120, 130), lesdits renforts étant dans chaque couche unidirectionnels et noyés dans une épaisseur de caoutchouc (respectivement C1, C2, C3), avec :

- côté bande de roulement, une première couche (10a) de caoutchouc (C1) comportant une première rangée de renforts (110), orientés selon un angle alpha de -5 à +5 degrés par rapport à la direction circonférentielle (X), ces renforts (110) dits premiers renforts étant en matériau textile thermorétractile ;
- au contact de la première couche (10a) et disposée sous cette dernière, une deuxième couche (10b) de caoutchouc (C2) comportant une deuxième rangée de renforts (120), orientés selon un angle beta donné, positif ou négatif, compris entre 10 et 30 degrés par rapport à la direction circonférentielle (X), ces renforts (120) dits deuxièmes renforts étant des renforts métalliques ;
- au contact de la deuxième couche (10b) et disposée sous cette dernière, une troisième couche (10c) de caoutchouc (C3) comportant une troisième rangée de renforts (130), orientés selon un angle gamma opposé à l'angle beta, lui-même compris entre 10 et 30 degrés par rapport à la direction circonférentielle (X), ces renforts (130) dits troisièmes renforts étant des renforts métalliques ;

caractérisé en ce que d'une part :

- les deuxièmes (120) et troisièmes (130) renforts consistent en des monofilaments en acier dont le diamètre, noté respectivement D2 et D3, est compris entre 0,20 mm et 0,50 mm ;

et les caractéristiques suivantes, mesurées dans la partie centrale de la ceinture du pneumatique à l'état vulcanisé, de part et d'autre du plan médian (M) sur une largeur axiale totale de 4 cm, sont vérifiées :

- le diamètre d'encombrement moyen D1 des premiers renforts (110) est compris entre 0,40 mm et 0,70 mm ;
- la densité  $d_1$  des premiers renforts (110) dans la première couche de caoutchouc (C1), mesurée dans la direction axiale (Y), est comprise entre 70 et 130 fils/dm (décimètre, c'est-à-dire par 100 mm de couche de caoutchouc) ;
- la densité, respectivement  $d_2$  et  $d_3$ , des deuxièmes (120) et troisièmes (130) renforts dans respectivement les deuxième (C2) et troisième (C3) couches de caoutchouc, mesurée dans la direction axiale (Y), est comprise entre 120 et 180 fils/dm ;
- l'épaisseur moyenne  $Ez_1$  de caoutchouc séparant un premier renfort (110) du deuxième renfort (120) qui lui est le plus proche, mesurée dans la direction radiale (Z), est comprise entre 0,25 et 0,40 mm ;
- l'épaisseur moyenne  $Ez_2$  de caoutchouc séparant un deuxième renfort (120) du troisième renfort (130) qui lui est le plus proche, mesurée dans la direction radiale (Z), est comprise entre 0,35 et 0,60 mm ;

et en ce que d'autre part les inégalités suivantes sont vérifiées :

- (1)  $CT < 7,5\%$
- (2)  $0,20 < Ez_1 / (Ez_1 + D1 + D2) < 0,30$
- (3)  $0,30 < Ez_2 / (Ez_2 + D2 + D3) < 0,50$

CT étant la contraction thermique des premiers renforts (110) en matériau textile

thermorétractile, après 2 min à 185°C ;

pneumatique dans lequel une ou plusieurs des compositions (C1), (C2) ou (C3) comprennent ou sont constituées par une composition selon la présente invention.

La figure 1 représente de manière très schématique (c'est-à-dire sans respect d'une échelle spécifique) une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention, par exemple pour véhicule du type tourisme ou camionnette, dont la ceinture comporte un stratifié composite multicouche selon l'invention. Ce pneumatique (1), définissant trois directions perpendiculaires, circonférentielle (X), axiale (Y) et radiale (Z), comporte un sommet (2) surmonté d'une bande de roulement (3), deux flancs (4), deux bourrelets (5), chaque flanc

(4) reliant chaque bourrelet (5) au sommet (2), une armature de carcasse (7) ancrée dans chacun des bourrelets (5) et s'étendant dans les flancs (4) et dans le sommet (2), une armature de sommet ou ceinture (10) s'étendant dans le sommet (2) selon la direction circonférentielle (X) et situé radialement entre l'armature de carcasse (7) et la bande de roulement (3). L'armature de carcasse (7) est de manière connue constituée d'au moins une nappe de caoutchouc renforcée par des câblés textiles dits "radiaux", disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle généralement compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian M ; elle est ici, à titre d'exemple, enroulée autour de deux tringles (6) dans chaque bourrelet (5), le 10 retournement (8) de cette armature (7) étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique (1) qui est ici représenté monté sur sa jante (9).

Selon l'invention, les angles  $\beta$  et  $\gamma$  de sens opposés, tous deux compris entre 10° et 30°, peuvent être identiques ou différents, c'est-à-dire que les deuxièmes (120) et troisièmes (130) renforts peuvent être disposés symétriquement ou pas de part et d'autre du plan circonférentiel médian (M) précédemment défini.

Dans ce pneumatique schématisé à la figure 1, on comprendra bien entendu que la bande de roulement 3, le stratifié multicouche 10 et l'armature de carcasse 7 peuvent être ou non au contact les uns des autres, même si ces parties ont été volontairement séparées sur la figure 1, schématiquement, pour des raisons de simplification et de clarté du dessin. Elles pourraient être séparées physiquement, tout au moins pour une partie d'entre elles, par exemple par des gommes de liaison, bien connues de l'homme du métier, destinées à optimiser la cohésion de l'ensemble après cuisson ou réticulation.

25

Dans le pneu de l'invention, les deuxièmes (120) et troisièmes (130) renforts consistent par définition en des monofilaments en acier dont le diamètre, respectivement noté D2 et D3, est compris entre 0,20 mm et 0,50 mm, de préférence supérieur à 0,25 mm et inférieur à 0,40 mm. Plus préférentiellement, pour une endurance optimale du pneu de l'invention, 30 notamment sous des conditions de roulage sévères, on préfère que D2 et D3 soient compris dans un domaine de 0,28 à 0,35 mm.

Par « monofilament » ou « monofil » en acier, on entend ici tout filament unitaire en acier, quelle que soit la forme de sa section droite, dont le diamètre ou l'épaisseur D est supérieur à 100 µm, D représentant la plus petite dimension de sa section droite lorsque cette dernière n'est pas circulaire. Cette définition couvre donc aussi bien des monofilaments de forme essentiellement cylindrique (à section droite circulaire) que des monofilaments de forme différente, par exemple des monofilaments oblongs (de forme aplatie) ; dans le deuxième cas (section non circulaire), le rapport de la plus grande dimension sur la plus petite

dimension de la section droite est de préférence inférieur à 50, plus préférentiellement inférieur à 30, en particulier inférieur à 20.

5 La figure 2 représente de manière schématique (sans respect d'une échelle spécifique), en coupe transversale, le stratifié composite multicouche (10a, 10b, 10c) utilisé comme ceinture (10) dans le pneu (1) conforme à l'invention de la figure 1.

10 Comme illustré à la figure 2,  $Ez_1$  est la moyenne des épaisseurs ( $Ez_{1(1)}$ ,  $Ez_{1(2)}$ ,  $Ez_{1(3)}$ , ...,  $Ez_{1(i)}$ ) de caoutchouc séparant un premier renfort (110) du deuxième renfort (120) qui lui est le plus proche, ces épaisseurs étant chacune mesurées dans la direction radiale Z, et moyennées sur une distance axiale totale comprise entre - 2,0 cm et + 2,0 cm par rapport au centre de la ceinture (soit, par exemple au total environ 40 mesures si l'on trouve dix renforts (110) par cm dans la couche C1).

15 Exprimé autrement,  $Ez_1$  est la moyenne des distances minimales  $Ez_{1(i)}$  séparant « dos à dos » chaque premier renfort (110) du deuxième renfort (120) qui lui est le plus proche dans la direction radiale Z, cette moyenne étant calculée sur l'ensemble des premiers renforts (110) présents dans la partie centrale de la ceinture, dans un intervalle axial s'étendant entre - 2 cm et + 2 cm par rapport au plan médian M.

20 De même,  $Ez_2$  est la moyenne des épaisseurs de caoutchouc ( $Ez_{2(1)}$ ,  $Ez_{2(2)}$ ,  $Ez_{2(3)}$ , ...,  $Ez_{2(i)}$ ) séparant un deuxième renfort (120) du troisième renfort (130) qui lui est le plus proche, mesurées dans la direction radiale Z, cette moyenne étant calculée sur une distance axiale totale comprise entre - 2,0 cm et + 2,0 cm par rapport au centre de la ceinture. Exprimé 25 différemment, ces épaisseurs représentent les distances minimales qui séparent « dos à dos » le deuxième renfort (120) du troisième renfort (130) qui lui est le plus proche dans la direction radiale Z.

Exprimé différemment,  $Ez_2$  est la moyenne des distances minimales  $Ez_{2(i)}$  séparant « dos à dos » chaque deuxième renfort (120) du troisième renfort (130) qui lui est le plus proche dans la direction radiale Z, cette moyenne étant calculée sur l'ensemble des deuxièmes renforts (120) présents dans la partie centrale de la ceinture, dans un intervalle axial s'étendant entre - 2 cm et + 2 cm par rapport au plan médian M.

35 La grandeur CT est mesurée, sauf précisions différentes, selon la norme ASTM D1204-08, par exemple sur un appareil du type « TESTRITE », sous une pré-tension dite standard de 0,5 cN/tex (donc ramenée au titre ou densité linéique de l'échantillon testé). A longueur constante, on mesure également le maximum de la force de contraction (notée  $F_C$ ) à l'aide du test ci-dessus, cette fois à une température de 180°C et sous 3% d'élongation. Cette force

de contraction  $F_C$  est préférentiellement supérieure à 20 N (Newton). Une force de contraction élevée s'est révélée particulièrement favorable à la capacité de frettage des premiers renforts (110) en matériau textile thermorétractile, vis-à-vis de l'armature de sommet du pneumatique lorsque ce dernier s'échauffe sous une haute vitesse de roulage.

5

Les grandeurs CT et  $F_C$  ci-dessus peuvent être indistinctement mesurées sur les renforts textiles initiaux encollés avant leur incorporation dans le stratifié et le pneumatique, ou bien mesurée sur ces renforts une fois extraits de la zone centrale du pneumatique vulcanisé et de préférence « dégommés » (c'est-à-dire débarrassés du caoutchouc qui les enrobe dans la couche C1).

Tout matériau textile thermorétractile vérifiant les caractéristiques de contraction CT énoncées ci-dessus convient. De préférence, ce matériau textile thermorétractile est choisi dans le groupe constitué par les polyamides, les polyesters et les polycétones. Parmi les 15 polyamides, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate). Sont également utilisables, dans la mesure où ils vérifient la caractéristique CT préconisée, des 20 renforts hybrides constitués de deux (au moins deux) matériaux différents tels que par exemple des câblés hybrides aramide/nylon, aramide/polyester, aramide/polycétone.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, le matériau textile thermorétractile est un polyester, notamment PET ou PEN, tout particulièrement un PET. 25 Plus préférentiellement encore, le polyester utilisé est un PET HMLS (« *High Modulus Low Shrinkage* »).

Les premiers renforts en matériau thermorétractile peuvent avoir toute forme connue, il peut s'agir certes de monofilaments mais le plus souvent ils sont constitués de fibres multifilamentaires retordues ensemble sous forme de cordes textiles. On entend de manière usuelle par diamètre d'encombrement le diamètre du cylindre de révolution imaginaire qui entoure de tels premiers renforts dans le cas général où ces derniers ne sont pas à section droite circulaire (contrairement au cas simple de filaments unitaires).

35 Les premiers renforts (110) en matériau textile thermorétractile peuvent prendre toute forme connue, il peut d'agir par exemple de monofilaments élémentaires de diamètre important (par exemple égal ou supérieur à 50 µm), de fibres multifilamentaires (constituées d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 µm), de

retors textiles formés de plusieurs fibres retordues ensemble, de câbles textiles formés de plusieurs fibres ou monofilaments câblés ou retordus ensemble.

Par définition, les deuxièmes (120) et troisièmes (130) renforts sont par définition des 5 monofilaments en acier. De préférence, l'acier est un acier au carbone tel que ceux utilisés dans les câbles type "*steel cords*" pour pneumatiques ; mais il est bien entendu possible d'utiliser d'autres aciers, par exemple des aciers inoxydables, ou d'autres alliages.

Selon un mode de réalisation préférentiel, lorsqu'un acier au carbone est utilisé, sa teneur en 10 carbone (% en poids d'acier) est comprise dans un domaine de 0,8% à 1,2% ; selon un autre mode de réalisation préférentiel, la teneur en carbone de l'acier est comprise dans un domaine de 0,6% à 0,8%. L'invention s'applique en particulier à des aciers du type *steel cord* à résistance normale (dit "NT" pour "*Normal Tensile*") ou à haute résistance (dit "HT" pour "*High Tensile*"), les (deuxièmes et troisièmes) renforts en acier au carbone possédant 15 alors une résistance en traction (Rm) qui est de préférence supérieure à 2000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2500 MPa. L'invention s'applique également à des aciers du type *steel cord* à très haute résistance (dit "SHT" pour "*Super High Tensile*"), ultra-haute résistance (dit "UHT" pour "*Ultra High Tensile*" ou "MT" pour "*Mega Tensile*"), les 20 (deuxièmes et troisièmes) renforts en acier au carbone possédant alors une résistance en traction (Rm) qui est de préférence supérieure à 3000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 3500 MPa. L'allongement total à la rupture (At) de ces renforts, somme de l'allongement élastique et de l'allongement plastique, est de préférence supérieur à 2,0%.

Pour ce qui concerne les renforts (deuxième et troisièmes) en acier, les mesures de force à la 25 rupture, de résistance à la rupture notée Rm (en MPa) et d'allongement à la rupture noté At (allongement total en %) sont effectuées en traction selon la norme ISO 6892 de 1984.

L'acier utilisé, qu'il s'agisse en particulier d'un acier au carbone ou d'un acier inoxydable, peut être lui-même revêtu d'une couche métallique améliorant par exemple les propriétés de 30 mise en œuvre du monofilament d'acier, ou les propriétés d'usage du renfort et/ou du pneumatique eux-mêmes, telles que les propriétés d'adhésion, de résistance à la corrosion ou encore de résistance au vieillissement. Selon un mode de réalisation préférentiel, l'acier utilisé est recouvert d'une couche de laiton (alliage Zn-Cu) ou de zinc ; on rappelle que lors du procédé de fabrication des fils, le revêtement de laiton ou de zinc facilite le tréfilage du 35 fil, ainsi que le collage du fil avec le caoutchouc. Mais les renforts pourraient être recouverts d'une fine couche métallique autre que du laiton ou du zinc, ayant par exemple pour fonction d'améliorer la résistance à la corrosion de ces fils et/ou leur adhésion au caoutchouc, par exemple une fine couche de Co, Ni, Al, d'un alliage de deux ou plus des composés Cu, Zn, Al, Ni, Co, Sn.

### Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions utilisées dans le cadre de la présente invention, peuvent être fabriquées 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 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

Le procédé pour préparer de telles compositions comporte par exemple les étapes suivantes :

- a) incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- c) incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
- d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

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 nécessaires (un élastomère diénique, charge renforçante), 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 durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

La première étape de malaxage est généralement réalisée en incorporant la charge renforçante à l'élastomère en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge renforçante, en particulier le noir de carbone, est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un masterbatch comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le masterbatch qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges renforçantes présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de masterbatch, ainsi que les additifs autres que le système de réticulation.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore 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.

5

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandré, 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 pneumatique.

10

## EXEMPLES

### I. Mesures et tests utilisés

#### I.1 Propriétés dynamiques

La propriété dynamique  $\tan(\delta)\max$  a été mesurée sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), 15 selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz et à la température de 40°C, selon la norme ASTM D 1349-99. On a effectué un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Le 20 résultat exploité est le facteur de perte ( $\tan\delta$ ). Pour le cycle retour, on a indiqué la valeur maximale de  $\tan\delta$  observée ( $\tan(\delta)\max$ ), entre les valeurs à 0,1% et à 50% de déformation (effet Payne). On rappelle que, de manière bien connue, plus la valeur de  $\tan(\delta)\max$  à 40°C est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée.

25

#### I.2 Test d'adhésion

On a réalisé un test d'arrachement conformément à la norme ASTM D2229 sur des éprouvettes comprenant des câbles métalliques de structure 2.30NF dont une portion est intercalée entre deux bandes réalisées dans une composition de caoutchouc et une autre portion est laissée libre. On a mesuré la force nécessaire pour arracher le câble des deux bandes de caoutchouc. La mesure a été réalisée pour 15 câbles. La valeur retenue était la moyenne des mesures sur ces 15 câbles. Plus la valeur de la force est élevée plus l'adhésion entre le câble et la composition de caoutchouc est grande. Le test d'adhésion décrit ci-dessus 30 a été réalisé avec des éprouvettes cuites pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C et vieillie pendant plusieurs jours à une température 35 supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

## II. Préparation des compositions

- 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, successivement, l'élastomère diénique, l'élastomère thermoplastique styrénique, la charge renforçante ainsi que les divers autres 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 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.
- 10 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide, sur un mélangeur (homo-finisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).
- 15 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé. Dans le cas où des renforts métalliques sont présents dans la composition, on a procédé de manière bien connue de l'homme du métier, par calandrage des renforts métalliques entre deux couches de composition de caoutchouc à l'état cru (non vulcanisé) ayant chacune une épaisseur 20 d'environ 1 mm.
- ## III. Essais de compositions de caoutchouc
- Six compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, dix conformes à l'invention (notées ci-après C1 à C4) et deux non conformes (composition témoin notée ci-après T1 et T2). Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le tableau 1 ci-après. La surface spécifique BET et le COAN des noirs de carbone utilisés dans ces formulations sont précisées dans le tableau 2.

30 La composition témoin T1 est une composition classiquement utilisée dans les bandes de roulement de pneumatique afin de réduire la résistance au roulement.

35 Les résultats de  $\tan(\delta)_{\max}$  sont présentés en base 100 par rapport à la composition témoin T1. Plus la valeur plus de  $\tan(\delta)_{\max}$  à 40°C base 100 est basse, plus la composition aura une hystérèse faible et donc une résistance au roulement améliorée.

**Tableau 1 : Formulations testées et résultats associés**

	<b>T1</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>
NR (1)	100	100	100	100	100
N326 (2)	55	-	-	-	-
N550 (2)	-	47	57	52	47
Silice (3)	-	10	10	15	20
DPG (4)		1	1	1	1
6PPD (5)	3	3	3	3	3
Ac. stéar.(6)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ZnO (7)	8	8	8	8	8
Acac(Mg) (8)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Sel de Co (9)	1	1	1	1	1
Soufre	5	5	5	5	5
TBBS (10)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Tan δ max retour à 40°C	100	54	73	65	67

- (1) Caoutchouc Naturel  
 (2) Noir de carbone N326, N550 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)  
 (3) Silice « Zeosil 160MP » commercialisée par Rhodia  
 5 (4) Diphénylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys  
 (5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylenediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)  
 (6) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)  
 (7) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)  
 10 (8) Acétylacétone de magnésium « NACEM Magnésium » (CAS 68488-07-3) de la société Niho Kagaku Sangyo  
 (9) Naphténate de cobalt - No. produit 60830 de la société Fluka  
 (10) N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure TBBS » de la société Flexsys

**Tableau 2 : Surfaces spécifiques et COAN des noirs de carbone utilisés**

Noirs de carbone	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	COAN (mL/100g)
N326	78	68
N550	39	85

15

Les résultats présentés dans le tableau 1 montrent que les compositions conformes à l'invention permettent toutes d'améliorer la résistance au roulement. Par ailleurs, il a été constaté que les compositions conformes à la présente invention présentes de bonnes propriétés d'adhésion.

20

**REVENDICATIONS****1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :**

- un élastomère diénique comprenant majoritairement un polyisoprène ;
- une charge renforçante comprenant :
  - o de 15 à 70 pce de noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 70 m<sup>2</sup>/g et/ou un COAN inférieur à 90 mL/100g, et
  - o de 5 à 20 pce de silice ;
- un sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide ; et
- un système de réticulation ;

dans laquelle le ratio de noir de carbone sur silice est supérieur à 1.

**2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle le taux de polyisoprène est compris dans un domaine allant de 60 à 100 pce, de préférence de 70 à 100 pce.****3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polyisoprène est du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse ou un de leurs mélanges, de préférence le polyisoprène est du caoutchouc naturel.****4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le noir de carbone présente une surface spécifique BET inférieure à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 32 à 49 m<sup>2</sup>/g.****5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le noir de carbone présente un indice d'absorption d'huile COAN inférieur à 90 mL/100g, de préférence inférieur à 87 mL/100g, de préférence un COAN compris dans un domaine allant de 50 à 85 mL/100g.****6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la silice présente une surface spécifique BET inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB est inférieure à 220 m<sup>2</sup>/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m<sup>2</sup>/g.****7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le taux de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 20 à 70 pce, de préférence de 30 à 65 pce.**

8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le taux de silice est compris dans un domaine allant de 5 à 15 pce, de préférence de 10 à 15 pce.
- 5 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le taux total de silice et de noir de carbone est compris dans un domaine allant de 30 à 80 pce, de préférence de 50 à 70 pce.
- 10 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le ratio de noir de carbone sur silice est compris dans un domaine allant de 2 à 10, de préférence de 3 à 8.
- 15 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant un agent de couplage.
12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ne comprenant pas d'agent de couplage ou en comprenant moins de 11%, de préférence moins de 5%, en masse par rapport à la masse de silice.
- 20 13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un acétylacétonate d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.
- 25 14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide du sel est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'erbium et leurs mélanges.
- 30 15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un sel de magnésium ou de néodyme, de préférence de magnésium.
- 35 16. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, le taux du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est compris dans un domaine allant de 0,1 à 5 pce, de préférence de 0,5 à 4 pce.
17. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant en outre de l'acide stéarique ou un de ses sels.

18. Composition de caoutchouc selon la revendication 17, dans laquelle le taux d'acide stéarique ou d'un de ses sels est compris dans un domaine allant de 0,5 à 2, de préférence de 0,5 à 1 pce.
- 5 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant en outre un sel de cobalt.
20. Composition de caoutchouc selon la revendication 19, dans laquelle le sel de cobalt est choisi dans le groupe constitué par les abiétates, les acétylacétonates, les tallates, les naphténates, les résinâtes et leurs mélanges.
- 10 21. Composition de caoutchouc selon la revendication 19 ou 20, dans laquelle le taux de sel de cobalt est compris dans un domaine allant de 0,5 à 2 pce, de préférence de 0,5 à 1 pce.
- 15 22. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant en outre un antioxydant choisi dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées, les diphenylamines substituées, les triphénylamines substituées, les dérivés de la quinoléine, et leurs mélanges.
- 20 23. Composition de caoutchouc selon la revendication 22, dans laquelle l'antioxydant est choisi dans le groupe constitué par les p-phénylène diamines substituées et leurs mélanges.
- 25 24. Composition de caoutchouc selon la revendication 22 ou 23, dans laquelle le taux d'antioxydant est compris dans un domaine allant de 1 à 5 pce, de préférence de 2 à 3 pce.
- 30 25. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, comprenant en outre un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par les oxydes des métaux des groupes II, IV, V, VI, VII et VIII, et leurs mélanges.
- 35 26. Composition de caoutchouc selon la revendication 25 , dans laquelle l'oxyde métallique est un oxyde de zinc.
27. Composition de caoutchouc selon la revendication 25 ou 26, dans laquelle le taux d'oxyde métallique est compris dans un domaine allant de 2 à 20 pce, de préférence de 6 à 10 pce.
- 40 28. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 25 à 27 lorsqu'elles dépendent de la revendication 17 ou 18, dans laquelle le ratio d'oxyde

métallique sur l'acide stéarique ou l'un de ses sels est supérieur à 3, de préférence le ratio d'oxyde métallique sur l'acide stéarique ou l'un de ses sels est compris dans un domaine allant de 3 à 20, de préférence de 5 à 15.

- 5    29. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, dans laquelle le système de réticulation comprend du soufre moléculaire et/ou un agent donneur de soufre.
- 10    30. Composition de caoutchouc selon la revendication 29, dans laquelle le taux de soufre est supérieur à 2,5 pce, de préférence le taux de soufre est compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce, de préférence de 3 à 7 pce.
- 15    31. Article de caoutchouc fini ou semi-fini comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 30.
- 15    32. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 .
- 20    33. Pneumatique selon la revendication 32, dans lequel la composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 est présente dans au moins une couche interne.
- 25    34. Pneumatique selon la revendication la revendication 33 , dans lequel la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes.

1/1

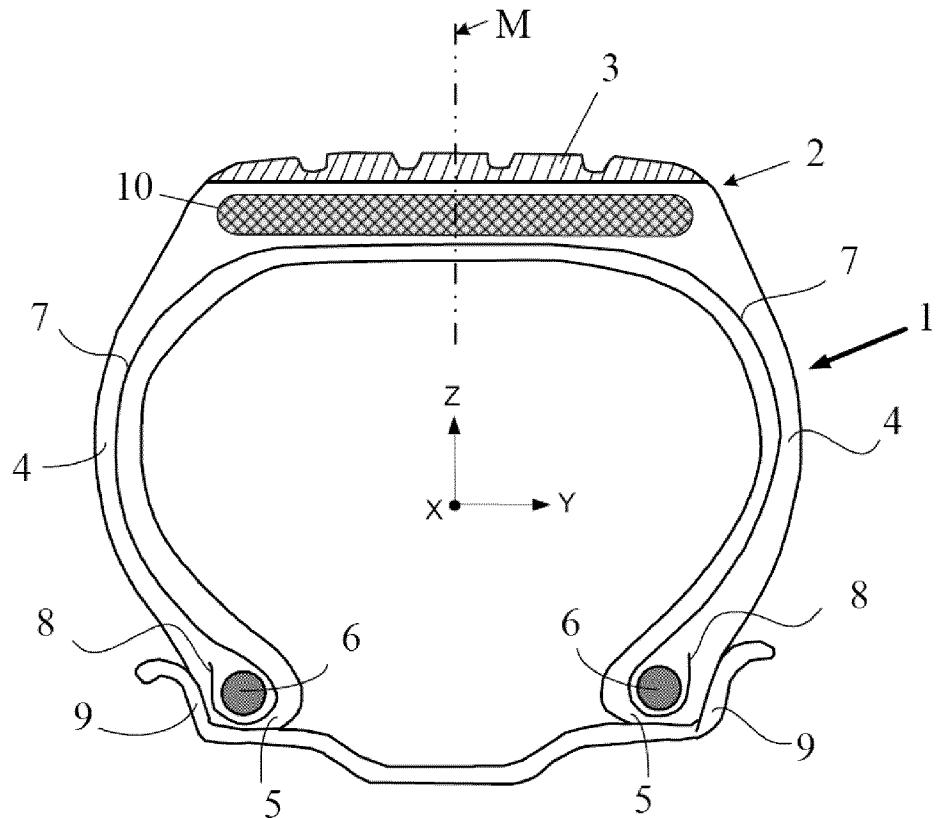


Figure 1

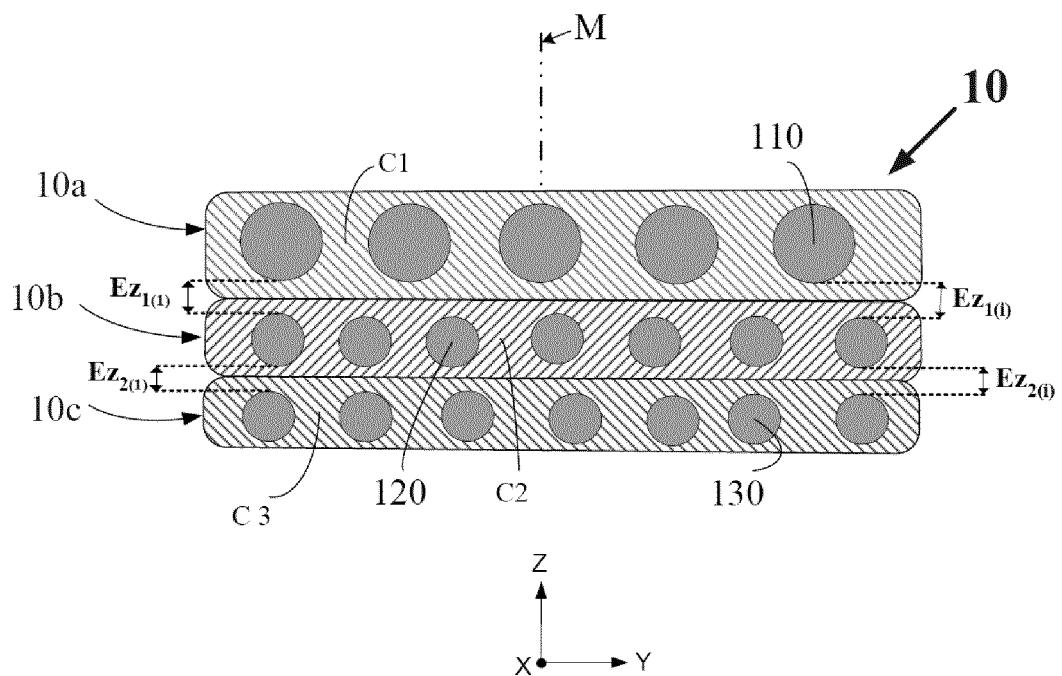


Figure 2

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
nationalFA 831451  
FR 1660555

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	US 2014/102611 A1 (MIYAZAKI TATSUYA [JP]) 17 avril 2014 (2014-04-17) * exemple 10 * -----	1-34	C08L7/00 C08L9/00 C08K3/04 C08K3/36 C08K5/07 B60C1/00 C08K5/548		
X	WO 2013/141693 A1 (LEMBAGA GETAH MALAYSIA [MY]) 26 septembre 2013 (2013-09-26) * tableau 1, mélanges 1-2 * -----	1-34			
X	US 2011/094649 A1 (MIYAZAKI TATSUYA [JP]) 28 avril 2011 (2011-04-28) * exemple 12 * -----	1-34			
A	WO 2010/133492 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; MAKIUCHI KAZUMI [JP];) 25 novembre 2010 (2010-11-25) * tableau 1 * * page 9, lignes 13-16 * -----	1-34			
A	FR 2 869 618 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 4 novembre 2005 (2005-11-04) * tableaux 1-2 * * page 7, lignes 44-46 * -----	1-34	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)		
			B60C C08K C08L		
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
EPO FORM 1503 12.99 (F04C14)	27 mars 2017	Baekelmans, Didier			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.				
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande				
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons				
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant				

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1660555 FA 831451**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-03-2017**.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014102611 A1	17-04-2014	CN 103764745 A JP 5249449 B2 JP 2013064102 A KR 20140053899 A US 2014102611 A1 WO 2013031340 A1	30-04-2014 31-07-2013 11-04-2013 08-05-2014 17-04-2014 07-03-2013
WO 2013141693 A1	26-09-2013	DE 112013001586 T5 MY 153723 A US 2015087744 A1 WO 2013141693 A1	15-01-2015 13-03-2015 26-03-2015 26-09-2013
US 2011094649 A1	28-04-2011	CN 101802078 A DE 112008002617 T5 US 2011094649 A1 US 2012285601 A1 WO 2009044653 A1	11-08-2010 09-12-2010 28-04-2011 15-11-2012 09-04-2009
WO 2010133492 A1	25-11-2010	CN 102428131 A EA 201171423 A1 EP 2432826 A1 FR 2945814 A1 JP 5647674 B2 JP 2012527504 A KR 20120014906 A US 2012157585 A1 WO 2010133492 A1	25-04-2012 30-05-2012 28-03-2012 26-11-2010 07-01-2015 08-11-2012 20-02-2012 21-06-2012 25-11-2010
FR 2869618 A1	04-11-2005	BR PI0510368 A CN 1976987 A EP 1749055 A1 FR 2869618 A1 JP 4959551 B2 JP 2007535598 A KR 20070006934 A US 2008026244 A1 US 2010168306 A1 WO 2005113666 A1	06-11-2007 06-06-2007 07-02-2007 04-11-2005 27-06-2012 06-12-2007 11-01-2007 31-01-2008 01-07-2010 01-12-2005