

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 septembre 2021 (16.09.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2021/181033 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 7/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2021/050371

(22) Date de dépôt international :
04 mars 2021 (04.03.2021)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2002371 10 mars 2020 (10.03.2020) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ÉTABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23, Place des Carmes Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeurs : BIZET, Séverine ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). BONNETTE, Fabien ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). LANDREAU, Emmanuel ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : LOURET, Sylvain ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, DCJ/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

(54) Title: RUBBER COMPOSITION BASED ON AN EPOXY RESIN AND A HARDENER HAVING HIGH LATENCY

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE DE RÉSINE ÉPOXYDE ET D'UN DURCISSEUR À LATENCE ÉLEVÉE

(57) Abstract: The present invention relates to a rubber composition based on at least one diene elastomer, a reinforcing filler, a cross-linking system, and comprising an epoxy resin and a hardener having high latency.

(57) Abrégé : La présente invention est relative à une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation, et comprenant une résine époxyde et un durcisseur à latence élevée.



WO 2021/181033 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A BASE DE RÉSINE ÉPOXYDE ET D'UN DURCISSEUR À LATENCE ÉLEVÉE

Domaine technique de l'invention

5 La présente invention est relative à des compositions de caoutchouc destinées notamment à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques. La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, ainsi qu'un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant au moins une composition selon l'invention.

10

Art antérieur

Il est connu d'utiliser dans certaines parties des bandages pneumatiques, des compositions de caoutchouc présentant une forte rigidité lors de faibles déformations du bandage pneumatique comme présentées dans la demande WO 02/10269. La résistance aux faibles déformations est
15 une des propriétés que doit présenter un bandage pneumatique pour répondre aux sollicitations auxquelles il est soumis.

Cette rigidification peut être obtenue en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes dans les compositions de caoutchouc constitutives
20 des parties du bandage pneumatique.

Les résines renforçantes classiquement utilisées pour augmenter la rigidité des compositions sont des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont bien connus de l'homme du métier
25 et largement utilisés pour désigner des composés aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante tridimensionnelle qui vient se superposer, s'interpénétrer avec le réseau charge renforçante/élastomère d'une part et avec le réseau élastomère/soufre d'autre part (si l'agent de réticulation est le soufre). Classiquement, l'accepteur de méthylène est une résine phénolique. Des résines phénoliques novolaques, ont déjà été décrites dans des
30 compositions de caoutchouc, notamment destinées à des bandages pneumatiques ou des bandes de roulement de bandages pneumatiques, pour des applications aussi variées qu'adhésion ou renforcement : on se reportera par exemple au brevet EP 0 649 446.

A l'accepteur de méthylène précédemment décrit est associé un agent durcisseur, apte à le
35 réticuler ou durcir, encore appelé communément « donneur de méthylène ». La réticulation de la résine est alors provoquée lors de la cuisson de la matrice de caoutchouc, par formation de ponts méthylène entre les carbones en positions ortho et para des noyaux phénoliques de la

résine et le donneur de méthylène, créant ainsi un réseau de résine tridimensionnel. Les donneurs de méthylène classiquement utilisés sont de l'hexa-méthylènetétramine (en abrégé HMT), ou l'hexaméthoxyméthylmélamine (en abrégé HMMM ou H3M), ou l'hexaéthoxyméthylmélamine.

5

Toutefois, la combinaison d'une résine phénolique, accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M donneur de méthylène, produit du formaldéhyde au cours de la réticulation de la composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de caoutchouc en raison de l'impact environnemental potentiel de ces composés.

10

À cet effet, des compositions alternatives aux compositions comprenant le couple résine formo-phénolique accepteur de méthylène avec un durcisseur HMT ou H3M donneur de méthylène classiques ont été développées. À titre d'exemple, la demande WO 2011/045342 décrit des compositions comprenant un couple résine époxyde avec un durcisseur aminé. Ces compositions, outre l'avantage de s'affranchir de la formation de formaldéhyde, présentent après réticulation des rigidités supérieures aux compositions conventionnelles tout en conservant une résistance au roulement acceptable. La demande WO 2018/002538 décrit des compositions comprenant une résine époxyde et un durcisseur aminé comprenant au moins deux fonctions amines primaires situées sur au moins un cycle aromatique à six atomes qui vise à améliorer le compromis entre processabilité, en particulier le temps de grillage, et rigidité par rapport aux compositions connues.

15

20

25

Toutefois, il est toujours souhaitable de pouvoir réduire les quantités d'additifs utilisés, en particulier de durcisseur, et d'améliorer la processabilité des compositions de caoutchouc à cru tout en maintenant les propriétés de renforcement des compositions une fois réticulées (ou « cuites ») sur l'ensemble des températures de fonctionnement du bandage pneumatique.

30

De manière inattendue, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches que la combinaison d'une résine époxyde et d'un composé urée permet de s'affranchir de la formation de formaldéhyde tout en maintenant les propriétés de renforcement aux différentes températures de fonctionnement du bandage pneumatique, tout en améliorant la processabilité des compositions à cru.

35

Description détaillée de l'invention

L'invention concerne au moins l'une des réalisations suivantes :

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforcante, un système de réticulation, de 1 à 30 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de résine époxyde, et un composé urée de formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$ dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi
5 indépendamment dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone et un radical aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, les radicaux R_2 et R_3 d'une part et R_4 et R_5 d'autre part pouvant former ensemble un cycle, le radical R_7 étant un radical aryle bivalent ayant de 6
10 à 30 atomes de carbone.
2. Composition de caoutchouc selon la réalisation précédente, dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone et un radical aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone, le radical R_7 étant un
15 radical aryle bivalent ayant de 6 à 8 atomes de carbone.
3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le radical R_7 est un radical méthylphényle bivalent.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle les radicaux R_1 à R_7 ne forment pas ensemble de cycles.
- 20 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle chaque radical R_3 et R_4 est un atome d'hydrogène.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle au moins un radical R_1 , R_2 , R_5 ou R_6 est un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone, préférentiellement un radical phényle.
- 25 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 5, dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont choisis indépendamment parmi les radicaux méthyle et éthyle.
8. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont des radicaux méthyle, R_3 et R_4 sont l'atome d'hydrogène et R_7 est un radical
30 bivalent méthylphényle.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle la teneur en composé urée est comprise dans un domaine allant de 1 à 15 pce, de préférence de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 8 pce et de manière préférée de 0,5 à 5 pce.
- 35 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les

copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères et est préférentiellement un élastomère isoprénique.

11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la résine époxyde est choisie parmi les résines époxydes aromatiques, époxydes alicycliques et époxydes aliphatiques.
12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de résine époxyde est compris entre 10 et 25 pce, de préférence entre 10 et 20 pce.
13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes ne comprenant pas de composé nitrile, ou en comprenant moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce, et de manière préférée moins de 2 pce.
14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 20 à 200 pce, de préférence de 30 à 150 pce.
15. Article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes.
16. Bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 14.
17. Bandage selon la réalisation précédente comprenant une couche interne comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 14.

Définitions

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.

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

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

Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comprenant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement,

lors des différentes phases de fabrication de la composition : la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

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

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

Élastomère diénique

La composition selon l'invention comprend au moins un élastomère diénique. Elle peut donc contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

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

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes 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%). Les élastomères diéniques compris dans la composition selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.

5

On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

- a) tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
- 10 b) tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

- 15 À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

À titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

20

À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

- 25 À titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

- Préférentiellement, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Les
- 30 copolymères de butadiène sont particulièrement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR).

De manière préférée, l'élastomère diénique est un élastomère isoprénique.

- 35 Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents

copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes cis-1,4 de synthèse et leurs mélanges; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. De manière préférée et selon l'un quelconque des arrangements de la présente, l'élastomère diénique est le caoutchouc naturel.

Préférentiellement le taux d'élastomère diénique, de préférence d'élastomère isoprénique, de préférence le caoutchouc naturel, est de 50 à 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 d'élastomère diénique, de préférence d'élastomère isoprénique, de préférence encore de caoutchouc naturel, est très préférentiellement de 100 pce.

Qu'elle contienne un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, la composition de caoutchouc selon l'invention peut également contenir de manière minoritaire tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques. De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention ne contient pas d'élastomère synthétique autre que diénique ni de polymère autre que des élastomères ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

Résine époxyde

Les résines époxydes utilisables dans la présente invention incluent tous les composés polyépoxydes. Il peut s'agir par exemple des résines époxydes aromatiques, époxydes alicycliques, et époxydes aliphatiques. Par exemple, la résine époxyde aromatique peut être une résine époxyde amine-aromatique. Les résines époxydes sont préférentiellement des résines époxydes novolaques, c'est-à-dire des résines époxydes obtenues par catalyse acide, par opposition aux résines résols, obtenues par catalyse basique.

En particulier, parmi les résines époxydes aromatiques, sont préférées les résines époxydes choisies dans le groupe constitué par le 2,2 bis[4-(glycidyloxy) phényl] propane, le poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], le poly[(phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], le poly[(phénylglycidyl éther)-co(hydroxybenzaldehyde glycidyl éther)], les résines époxydes

amines aromatiques et le mélanges de ces composés, et de manière préférée les résines époxydes choisies dans le groupe constitué par le poly[(o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], et le poly[(phenylglycidyl éther)-co(hydroxybenzaldehyde glycidyl éther)].

- 5 De préférence encore, la résine époxyde est choisie dans le groupe constitué par le poly[o-crésylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], le poly[phénylglycidyl éther)-co-formaldéhyde], les résines époxydes amines aromatiques et le mélanges de ces composés.

10 À titre d'exemple de résines époxydes disponibles dans le commerce et utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer par exemple la résine époxyde « DEN 439 » de la société Uniqema, la résine époxyde « Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether » de la société Sigma-Aldrich, la résine époxy crésol novolaque araldite « ECN 1299 » de la société Hunstman, la résine époxy phénol novolaque araldite « EPN 1138 » de la société Huntsman.

- 15 La composition selon l'invention comprend entre 1 et 30 pce de résine époxyde. Compte tenu du durcisseur aminé utilisé dans le cadre de la présente invention, en dessous du taux minimum de résine indiqué, l'effet technique visé est insuffisant, alors qu'au-delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques d'augmentation trop importante de la rigidité et de pénalisation excessive de l'hystérèse et des propriétés d'extensibilité du matériau. Pour
20 toutes ces raisons, le taux de résine époxyde est préférentiellement compris entre 10 et 25 pce. De préférence encore, le taux de résine époxyde dans la composition selon l'invention est compris entre 10 et 20 pce.

Durcisseur à latence élevée

- 25 La résine époxyde de la composition de l'invention est associée à un durcisseur particulier, en l'espèce un composé urée, qui permet la réticulation de la résine.

Selon l'invention, le durcisseur est un composé urée de formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$ dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le
30 groupe constitué par :

- un atome d'hydrogène,
- un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone,
- un radical aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone et
35 • un radical aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,

les radicaux R_2 et R_3 d'une part et R_4 et R_5 d'autre part pouvant former ensemble un cycle, le radical R_7 étant un radical aryle bivalent ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

- Dans la formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$, on comprend que le groupe CO représente un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène, que le groupe $(R_1, R_2)N$ (respectivement $N(R_5, R_6)$) représente un atome d'azote lié à un groupe R_1 et à un groupe R_2 par une liaison covalente, que le groupe (NR_3) (respectivement (NR_4)) représente un atome d'azote lié à un groupe R_3 par une liaison covalente et que le groupe R_7 représente un groupe divalent lié d'une part à l'atome d'azote porteur du groupe R_3 et d'autre part à l'atome d'azote porteur du groupe R_4 .
- De manière préférée, chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone et un radical aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone, le radical R_7 étant un radical aryle bivalent ayant de 6 à 8 atomes de carbone.
- De préférence, le radical R_7 est un radical méthylphényle bivalent.
- De préférence, les radicaux R_1 à R_7 ne forment pas ensemble de cycles.
- De préférence, chaque radical R_3 et R_4 est un atome d'hydrogène.
- Dans un arrangement préféré, au moins un radical R_1 , R_2 , R_5 ou R_6 est un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone, préférentiellement un radical phényle.
- Dans un autre arrangement préféré, les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont choisis indépendamment parmi les radicaux méthyle et éthyle.
- De manière préférée, les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont des radicaux méthyle, R_3 et R_4 sont l'atome d'hydrogène et R_7 est un radical bivalent méthylphényle. Un exemple d'un tel composé di-urée est le composé « Amicure UR2T » de la société Evonik, de formule 1,1'-(4-méthyl-m-phenylene) bis(3,3-diméthyl urée).
- La quantité de composé urée dans la composition de caoutchouc est comprise dans un domaine allant de 1 à 15 pce. En dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé s'est révélé insuffisant, alors qu'au-delà du maximum indiqué, on s'expose à des risques de pénalisation de la mise en œuvre à l'état cru des compositions. Préférentiellement, le taux d'urée est compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 8 pce et de manière préférée de 0,5 à 5 pce.

Charge renforçante

La composition selon l'invention comprend préférentiellement une charge renforçante.

- 5 La charge renforçante peut comprendre tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de bandages pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou un mélange de noir de carbone et de charge inorganique renforçante. Plus préférentiellement, la charge renforçante comprend
- 10 majoritairement, voire exclusivement, du noir de carbone, en particulier dans le cas où la composition est utilisée dans une couche interne. La charge renforçante peut également comprendre majoritairement une charge inorganique renforçante, en particulier dans le cas où la composition est utilisée dans une bande de roulement.
- 15 Une telle charge renforçante consiste typiquement en des particules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.
- 20 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les bandages pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs
- 25 de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). 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_0 : 0,1 à 0,3].
- 30 Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelle que soit sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule,
- 35 sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages 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 caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450\text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400\text{ m}^2/\text{g}$. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

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: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

Conviennent également comme charges inorganiques renforçantes les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6,610,261 et US 6,747,087.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles.

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 recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites

fonctionnels, notamment hydroxyles, permettant d'établir la liaison entre la charge et l'élastomère en présence ou non d'un agent de recouvrement ou de couplage.

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de
5 manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge
10 inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère
15 diénique.

Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la
20 société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
25

La teneur en agent de couplage est préférentiellement inférieure à 12 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris
30 dans un domaine allant de 0,5 à 15 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

Selon l'invention, lorsque la charge renforçante est présente, le taux de charge renforçante, de préférence la charge renforçante comprenant majoritairement, voire exclusivement du noir de
35 carbone, peut être compris dans un domaine allant de 20 à 200 pce, de préférence de 30 à 150 pce, de préférence de 40 à 100 pce, de préférence de 50 à 80 pce.

Système de réticulation

Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour bandage pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.

5

De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle,

10 préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

15 Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

30 Additifs divers

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandages pneumatiques, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.

35

De manière préférée, la composition selon l'invention ne comprend pas de composés nitriles ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce, de manière préférée moins de 2 pce, de manière très préférée moins de 1 pce et encore plus préférentiellement moins de 0,5 pce.

5

La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation).

Article de caoutchouc fini ou semi-fini et bandage pneumatique

10 La présente invention a également pour objet un article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition selon l'invention.

La présente invention a également pour objet un bandage pneumatique qui comprend une composition selon l'invention.

15

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

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, comprenant les couches dites couches externes, ces couches comprenant essentiellement la bande de roulement et le flanc externe du bandage pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du bandage 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 bandage 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 bandage pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de bandage pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du bandage pneumatique.

20

25

30

35

La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes et externes des bandages pneumatiques, et en particulier, pour les couches externes, aux compositions de bande de roulement.

Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, les gommes de bordure, les gommes de bourrage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

La composition selon l'invention peut également convenir pour les couches internes et externes de bandages non pneumatiques, en particulier pour les bandes de roulement de bandages non pneumatiques. On rappelle qu'un bandage non pneumatique est un bandage qui supporte la charge d'un véhicule par un moyen autre qu'un gaz de gonflage pressurisé.

L'invention concerne particulièrement des bandages 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 (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, et autres.

L'invention concerne les articles comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention, tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

Préparation des compositions de caoutchouc

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

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est

directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation.

5 La phase non-productive est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

10 - une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

15

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

- 20 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 ;
- 25 d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

30

Entre 1 et 30 pce de la résine époxyde et entre 1 et 15 pce de composé urée peuvent être introduits, indépendamment les uns des autres, soit durant la phase non-productive (a), soit durant la phase productive (c). De préférence, la résine époxyde est introduite lors de la phase non productive (a) tandis que le durcisseur à latence élevée est introduit lors de la phase productive (c).

35

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

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

Exemples

5 Mesures et tests utilisés

Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005.

L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'un grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps
10 nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au-dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, plus l'indice consistométrique
15 en fonction du temps est élevé, plus la réticulation du matériau sera retardée avant cuisson.

Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état
20 cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=O, 83 Newton.mètre).

25 On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, plus la plasticité Mooney est faible, plus le matériau est facile à travailler. Bien entendu, en-deçà d'une certaine valeur (par exemple 20 UM), le matériau devient trop liquide pour être utilisable, notamment pour fabriquer des couches internes.

30 Essais de traction

Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction ont été effectuées à une température représentative de la température de fonctionnement de la composition en pneumatique (100±2°C) et dans des conditions normales d'hygrométrie (50±5% d'humidité relative), selon la norme française NF T
35 40-101 (décembre 1979).

On a mesuré en seconde élongation (c'est-à-dire après accommodation) le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 100% d'allongement noté MA100 et à 300% d'allongement noté MA300, sur des échantillons cuits 60 minutes à 150°C.

5

On présente dans les tableaux le ratio MA300/MA100 représentatif du renforcement.

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, la charge renforçante, entre 1 et 30 pce de la résine époxyde, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

15

On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre, un accélérateur type sulfénamide et le durcisseur à latence élevée, sur un mélangeur (homofinisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

20

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.

25

La réticulation de la composition est conduite à une température de 150°C, pendant 60 min, sous pression.

Essais de compositions de caoutchouc

Deux compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, une conforme à l'invention (notée ci-après C-2) et une non conforme (composition témoin notée ci-après C-1). Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le tableau 1 ci-après.

30

A l'exception de la composition témoin C.1, les compositions présentées dans ce tableau 1 n'engendrent pas la formation de formaldéhyde lors de la cuisson.

35

La composition C-2 contient une résine époxyde et un composé urée en remplacement du couple résine formo-phénolique / durcisseur(s) HMT contenu dans la composition témoin conventionnelle C-1.

- 5 Tous les résultats sont exprimés en base 100 en prenant la composition témoin C-1 pour référence. Une valeur plus faible que 100 signifie que la valeur est plus faible que celle de la composition témoin, une valeur supérieure à 100 signifiant une valeur supérieure à celle de la composition témoin.

10 [Tableau 1]

Constituants	C-1	C-2
NR (1)	100.00	100.00
Noir de carbone (2)	70.00	70.00
ZnO (3)	3.00	3.00
6PPD (4)	2.50	2.50
Acide Stéarique (5)	2.00	2.00
Soufre	3.00	3.00
CBS (6)	2.00	2.00
Résine formophénolique (7)	12.00	
HMT (8)	4.00	
Résine époxyde (9)		12.00
Composé urée 2 (10)		2.00
Propriétés à Cru		
Temps de Grillage @130°C	100	112
Plasticité Mooney	100	83
Propriétés à Cuit		
MA300/MA100 @100°C	100	99

- (1) Caoutchouc Naturel ;
- (2) Noir de carbone N326 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)
- 15 (3) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)
- (4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys)
- (5) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)
- (6) N-cyclohexyl-benzothiazyl sulphénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys)
- 20 (7) Résine formophénolique novolac (« Peracit 4536K » de la société Perstorp)
- (8) Hexaméthylènetétramine (de la société Degussa)
- (9) Résine époxy phénol novolaque (« EPN 1138 » de la société Huntsman)
- (10) « Amicure UR2T » de la société Evonik
- 25 On note que les compositions conformes permettent, avec une quantité plus faible de durcisseur, d'obtenir un effet de renforcement similaire à la composition témoin, tout en

présentant un temps de grillage allongé et une viscosité Mooney plus faible, donc une processabilité améliorée.

REVENDICATIONS

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation à base de soufre, de 1 à 30 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, de résine époxyde, et un composé urée de formule générale $(R_1, R_2)N-CO-(NR_3)-R_7-(NR_4)-CO-N(R_5, R_6)$ dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone et un radical aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, les radicaux R_2 et R_3 d'une part et R_4 et R_5 d'autre part pouvant former ensemble un cycle, le radical R_7 étant un radical aryle bivalent ayant de 6 à 30 atomes de carbone.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle chaque radical R_1 à R_6 est choisi indépendamment dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone, un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone et un radical aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone, le radical R_7 étant un radical aryle bivalent ayant de 6 à 8 atomes de carbone.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le radical R_7 est un radical méthylphényle bivalent.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les radicaux R_1 à R_7 ne forment pas ensemble de cycles.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle chaque radical R_3 et R_4 est un atome d'hydrogène.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle au moins un radical R_1 , R_2 , R_5 ou R_6 est un radical aryle ayant de 6 à 8 atomes de carbone, préférentiellement un radical phényle.

- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont choisis indépendamment parmi les radicaux méthyle et éthyle.
- 5 [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans laquelle les radicaux R_1 , R_2 , R_5 et R_6 sont des radicaux méthyle, R_3 et R_4 sont l'atome d'hydrogène et R_7 est un radical bivalent méthylphényle.
- 10 [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en composé urée est comprise dans un domaine allant de 1 à 15 pce, de préférence de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 8 pce et de manière préférée de 0,5 à 5 pce.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine époxyde est choisie parmi les résines époxydes aromatiques, époxydes alicycliques et époxydes aliphatiques.
- 15 [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes ne comprenant pas de composé nitrile, ou en comprenant moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce, et de manière préférée moins de 2 pce.
- [Revendication 12] Article de caoutchouc fini ou semi-fini comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 20 [Revendication 13] Bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2021/050371**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08L 7/00**(2006.01)i; **B60C 1/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J; C08L; B60C; C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 10174200 B2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 08 January 2019 (2019-01-08) comparative examples 3 and 4; column 8, lines 31 and 33; claims 1-4, 10-14; examples 1, 2; table 1	1-13
Y	WO 2018002538 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 04 January 2018 (2018-01-04) cited in the application page 2, lines 27-32; claims	1-13
Y	US 3692719 A (SRAIL RAYMOND C ET AL) 19 September 1972 (1972-09-19) Samples A-N, P, S-W; column 1, lines 12-21; claims 1, 7; examples column 5, lines 39-53	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2021

Date of mailing of the international search report

29 June 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lohner, Pierre

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2021/050371

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	10174200	B2	08 January 2019	AU	2015319524	A1	13 April 2017
				CA	2961530	A1	24 March 2016
				CN	106687495	A	17 May 2017
				EP	3181607	A1	21 June 2017
				ES	2768999	T3	24 June 2020
				JP	5920431	B2	18 May 2016
				JP	2016060866	A	25 April 2016
				KR	20170063574	A	08 June 2017
				US	2017292023	A1	12 October 2017
				WO	2016042857	A1	24 March 2016
WO	2018002538	A1	04 January 2018	BR	112018077347	A2	02 April 2019
				CN	109415540	A	01 March 2019
				EP	3478759	A1	08 May 2019
				FR	3053344	A1	05 January 2018
				RU	2018143450	A	30 July 2020
				US	2019241722	A1	08 August 2019
				WO	2018002538	A1	04 January 2018
US	3692719	A	19 September 1972	CA	946092	A	23 April 1974
				JP	S5128110	B1	17 August 1976
				US	3692719	A	19 September 1972

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2021/050371

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L7/00 B60C1/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C09J C08L B60C C08K

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, CHEM ABS 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	US 10 174 200 B2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 8 janvier 2019 (2019-01-08) exemples comparatifs 3 et 4; colonne 8, lignes 31,33; revendications 1-4, 10-14; exemples 1,2; tableau 1 -----	1-13
Y	WO 2018/002538 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 4 janvier 2018 (2018-01-04) cité dans la demande page 2, lignes 27-32; revendications -----	1-13
Y	US 3 692 719 A (SRAIL RAYMOND C ET AL) 19 septembre 1972 (1972-09-19) Echantillons A-N, P, S-W; colonne 1, lignes 12-21; revendications 1,7; exemples colonne 5, lignes 39-53 -----	1-13



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

11 juin 2021

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/2021

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

Lohner, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2021/050371

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 10174200	B2	08-01-2019	AU 2015319524 A1	13-04-2017
			CA 2961530 A1	24-03-2016
			CN 106687495 A	17-05-2017
			EP 3181607 A1	21-06-2017
			ES 2768999 T3	24-06-2020
			JP 5920431 B2	18-05-2016
			JP 2016060866 A	25-04-2016
			KR 20170063574 A	08-06-2017
			US 2017292023 A1	12-10-2017
			WO 2016042857 A1	24-03-2016

WO 2018002538	A1	04-01-2018	BR 112018077347 A2	02-04-2019
			CN 109415540 A	01-03-2019
			EP 3478759 A1	08-05-2019
			FR 3053344 A1	05-01-2018
			RU 2018143450 A	30-07-2020
			US 2019241722 A1	08-08-2019
			WO 2018002538 A1	04-01-2018

US 3692719	A	19-09-1972	CA 946092 A	23-04-1974
			JP S5128110 B1	17-08-1976
			US 3692719 A	19-09-1972
