(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
2 février 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/017180 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 3/21 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/067994

(22) Date de dépôt international :
28 juillet 2016 (28.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1557291 30 juillet 2015 (30.07.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **GUINEL, Marjorie**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **BARAN, Katia**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **GANDON-PAIN, Sylvie**; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, Sce DGD/PI - F35/Ladoux, 23, place des Carmes-Déchaux, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

WO 2017/017180 A1

(54) **Title** : METHOD FOR PREPARING A NATURAL RUBBER

(54) **Titre** : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN CAOUTCHOUC NATUREL

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for preparing a natural rubber which includes, after tapping, adding an antioxidant to a fresh field latex of natural rubber. The method according to the invention makes it possible to prepare a natural rubber which has the property, when used in a rubber composition containing a reinforcing filler, of reducing the hysteresis of the rubber composition, without degrading the other properties of the rubber composition and without modifying the implementation properties of the natural rubber.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédéde préparation d'un caoutchouc naturelqui comprend après la saignée l'addition d'un antioxydant à un latex frais de champ de caoutchouc naturel.Le procédé conforme à l'invention permet de préparer un caoutchouc naturel qui a pour propriété, lorsqu'il est utilisé dans une composition de caoutchouc contenant une charge renforçante, de réduire l'hystérèse de la composition de caoutchouc sans dégrader les autres propriétés de la composition de caoutchouc, sans modifier les propriétés de mise en œuvre du caoutchouc naturel.

Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel.

Le caoutchouc naturel est un élastomère très largement utilisé dans le domaine du pneumatique en raison de ses propriétés remarquables. Par exemple, il est utilisé dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de semi-finis pour les véhicules transportant de lourdes charges, en raison du compromis de performance qu'il peut apporter au pneumatique. En effet, l'introduction de caoutchouc naturel dans une composition de caoutchouc renforcée par une charge renforçante comme un noir de carbone ou une silice confère à la composition de caoutchouc un compromis tout à fait intéressant en terme d'hystérèse et de cohésion qui se traduit en terme de performance pour le pneumatique par un bon compromis entre la résistance au roulement, l'endurance et l'usure du pneumatique.

Le caoutchouc naturel utilisé comme élastomère dans les compositions de caoutchouc provient de la matière sèche caoutchouteuse du latex de caoutchouc naturel, très souvent extraite de l'hévéa. Il est généralement récupéré selon deux procédés majeurs. Le premier repose sur la coagulation du caoutchouc naturel spontanée dans les fonds de tasse à partir de latex de champ, le second sur une coagulation du latex de champ à l'aide d'un agent chimique, précédée ou non par une centrifugation du latex généralement stabilisé. Les étapes unitaires qui constituent chacun des procédés sont loin d'être sans effet sur la composition chimique finale du caoutchouc naturel, notamment sur la structure macromoléculaire du polyisoprène. Il est donc connu de l'homme de l'art que le procédé de préparation choisi peut impacter très fortement les propriétés du caoutchouc naturel et par conséquent celles des compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel.

Par ailleurs, on dénombre de nombreux travaux publiés qui portent sur des traitements de caoutchouc naturel, par exemple sous sa forme latex, tels que l'élimination des protéines ou des lipides du caoutchouc naturel (respectivement deproteinization ou delipidation en anglais), la fonctionnalisation des chaînes polyisoprène. Ces traitements sont aussi décrits pour modifier les propriétés du caoutchouc naturel, et par suite les propriétés des compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel.

Or il est toujours une préoccupation constante d'améliorer les propriétés des compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel en vue d'augmenter les performances de pneumatiques comportant de telles compositions.

Poursuivant leurs efforts, les Demanderesses ont découvert qu'un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel qui comprend l'addition d'un antioxydant à un latex frais de champ

d'un caoutchouc naturel permet de préparer un caoutchouc naturel qui a pour propriété, lorsqu'il est utilisé dans une composition de caoutchouc contenant une charge renforçante, de réduire l'hystérèse de la composition de caoutchouc sans dégrader les autres propriétés de la composition de caoutchouc, sans modifier les propriétés de mise en œuvre du caoutchouc naturel.

Ainsi, un premier objet de l'invention est un procédé de préparation d'un caoutchouc naturel qui comprend après la saignée d'un hévéa l'étape a) suivante :
a) l'addition d'un antioxydant à un latex frais de champ de caoutchouc naturel.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à base d'une charge renforçante et d'un caoutchouc naturel, lequel procédé comprend les étapes du procédé de préparation d'un caoutchouc naturel conforme à l'invention.

La présente invention concerne aussi l'utilisation d'un caoutchouc naturel dans une composition de caoutchouc qui comprend une charge renforçante, lequel caoutchouc naturel est préparé selon le procédé de préparation d'un caoutchouc naturel conforme à l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation d'un caoutchouc naturel dans un composant caoutchouteux pour pneumatique, lequel caoutchouc naturel est préparé selon le procédé de préparation d'un caoutchouc naturel conforme à l'invention.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

Par l'expression composition "à base de", il faut entendre 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.

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 part en masse pour cent parties d'élastomère présent dans la composition de caoutchouc considérée.

Dans la présente description, 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).

Les composés mentionnés dans la description autres que le caoutchouc naturel et son latex, 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…. Le caoutchouc naturel et son latex sont d'origine végétale.

Dans la présente demande, on entend par latex de champ de caoutchouc naturel le latex issu de la saignée de l'hévéa. Dans la suite de l'exposé, la dénomination latex de champ fait référence au latex de champ de caoutchouc naturel. Un latex de champ est une dispersion aqueuse comprenant plusieurs espèces que l'on peut classer en deux familles : l'élastomère caoutchouc naturel présent sous forme de particules et les composés non caoutchouteux.

Dans la présente demande, on entend par caoutchouc naturel la partie élastomère du latex de caoutchouc naturel.

Dans la présente demande, on entend par latex frais de champ un latex de champ qui n'a pas subi le phénomène de maturation, également connu sous l'appellation de fermentation du latex. La maturation du latex est un phénomène bien connu de l'homme de l'art et désigne une évolution du latex de champ qui se produit après la saignée de l'hévéa sous l'effet d'actions bactériologiques ou enzymatiques, qui seraient provoquées par la contamination du latex par des microorganismes naturellement présents dans l'environnement des plantations.

L'addition de la substance étant réalisée sur un latex frais de champ, l'homme du métier comprend bien que cette addition se fait avant la coagulation du latex.

Préférentiellement, le latex frais de champ est un latex qui a été récolté au plus tard le lendemain de la saignée. Autrement dit, l'addition de l'antioxydant est réalisée au latex de champ au plus tard 1 jour après le jour de la saignée.

Plus préférentiellement, le latex frais de champ est un latex qui a été récolté au plus tard le jour même de la saignée. Autrement dit, l'addition de l'antioxydant est réalisée au latex de champ au plus tard le jour même de la saignée.

Encore plus préférentiellement, un récipient destiné à recueillir le latex qui s'écoule à la saignée contient l'antioxydant dès le moment où le latex s'écoule dans le récipient ou alternativement avant que le latex ne s'écoule.

L'antioxydant peut être tout antioxydant, notamment ceux utilisés conventionnellement pour protéger les chaînes du polyisoprène, notamment de la thermooxydation. Bien entendu, l'antioxydant peut être un mélange de plusieurs antioxydants. Parmi les antioxydants utiles aux besoins de l'invention, on peut citer les antioxydants appartenant à la famille des phénols, des amines, des quinones, des tocophérols, des tocotriénols, des thiols. A titre d'exemple, conviennent la vitamine E, les dérivés de la paraphénylènediamine, encore dénommés de manière connue para-phénylène diamines substituées, tels que par exemple la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine (plus connue sous le terme abrégé "6-PPD"), la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (en abrégé "I-PPD"), la phényl-cyclohexyl-p-phénylène-diamine, la N,N'-di(1,4-diméthyl-pentyl)-p-phénylène-diamine, la N,N'-diaryl-p-phénylène diamine ("DTPD"), la diaryl-p-phénylène-diamine ("DAPD"), la 2,4,6-tris-(N-1,4-dimethylpentyl-p-phenylenediamino)-1,3,5-triazine, et les mélanges de telles diamines, les dérivés de la quinoléine ("TMQ") tels que par exemple la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine et la 6-éthoxy-1,2-dihydro-2,2,4- triméthyl-quinoléine, les dérivés des phénols, notamment ceux du crésol, tels que le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol) connu sous le nom de « AO2246 », les copolymères de dicyclopentadiène et de para-crésol, en particulier l'antioxydant « Struktol LA229 » de Schill & Seilacher.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'antioxydant est utilisé sous la forme d'une dispersion, de préférence aqueuse. L'utilisation d'une dispersion d'antioxydant permet un meilleur contact de l'antioxydant avec le latex et facilite la manipulation de l'antioxydant, et in fine augmente l'efficacité du procédé du point de vue de la quantité d'antioxydant ajoutée. La concentration d'antioxydant dans la dispersion aqueuse d'antioxydant n'est pas un élément critique dans le procédé. Elle peut être choisie par l'homme du métier de façon à optimiser le volume de dispersion aqueuse d'antioxydant à ajouter au latex par rapport au volume de latex à traiter en tenant compte notamment de la viscosité de la dispersion. Ces dispersions peuvent être disponibles commercialement, par exemple par Schill & Seilacher, notamment sous l'appellation « Struktol LA », en particulier « Struktol LA229 », « Struktol LA190 ».

La quantité d'antioxydant utilisée doit être suffisante pour agir en tant qu'antioxydant, mais il est bien connu qu'une faible quantité suffit. Typiquement, le taux d'antioxydant ajouté est d'au moins 0.001 g pour 100 g de matière sèche de latex. La quantité maximum d'antioxydant qui peut être utilisée est généralement limitée pour des raisons d'ordre économique. C'est pourquoi généralement le taux d'antioxydant n'excède pas 3 g pour 100 g de matière sèche de latex. Ainsi le taux d'antioxydant ajouté au latex varie dans un domaine allant de 0.001 g à 3 g pour 100 g de matière sèche de latex.

Dans la présente demande, on utilise indifféremment les termes « latex de caoutchouc naturel antioxydé » ou « latex antioxydé » pour désigner le latex de caoutchouc naturel résultant de l'étape a).

Le latex antioxydé peut être ensuite traité selon différentes opérations unitaires selon l'application envisagée du caoutchouc naturel, en particulier selon la forme sous laquelle sera utilisé le caoutchouc naturel. En effet le caoutchouc naturel peut être employé sous la forme de latex, par exemple pour des applications dans les colles ou bien à l'état solide, par exemple sous la forme de balle de caoutchouc naturel.

Le latex antioxydé résultant de l'étape a) contient notamment de l'eau provenant du latex de champ et le cas échéant provenant de l'addition de l'antioxydant. Il en résulte que le caoutchouc naturel peut être séché avant d'être utilisé dans une composition de caoutchouc, notamment avant l'incorporation d'une charge dans le caoutchouc naturel.

De préférence, l'eau présente dans le mélange résultant de l'étape a) est éliminée. L'élimination de l'eau peut être effectuée à partir du latex antioxydé ou à partir du coagulum résultant de la coagulation du latex antioxydé,

Selon la première variante, le procédé comprend après l'étape a) l'étape b) suivante :

b) l'élimination d'eau du latex antioxydé.

Selon la deuxième variante, le procédé comprend dans cet ordre l'étape a), puis l'étape c) suivante, puis l'étape d) suivante

c) la coagulation du latex antioxydé pour former un coagulum,

d) l'élimination d'eau du coagulum.

Le recours à l'étape b) ou d) permet de récupérer le caoutchouc naturel à l'état solide, contenant des taux de matières volatiles variables selon les conditions de séchage appliquées. De préférence, l'élimination d'eau est conduite sur le coagulum résultant de l'étape c).

La coagulation du latex antioxydé peut être spontanée, par exemple dans le récipient destiné à recueillir le latex frais de champ à la saignée. La coagulation spontanée du mélange procède du même principe que la coagulation spontanée (ou dite naturelle) des latex de champ bien connue pour donner les fonds de tasse (en anglais « cup lumps »), matière première des grades TSR10 et TSR20.

La coagulation du latex antioxydé peut être provoquée par l'ajout d'un additif, comme par exemple cela est traditionnellement réalisé dans les usines d'usinage du caoutchouc naturel, notamment pour produire les grades TSR3L et RSS.

Les additifs de coagulation des latex de caoutchouc naturel sont bien connus de l'homme de l'art. On peut citer à titre d'exemple les ions métalliques, les acides carboxyliques, les alcools.

La coagulation dite non-spontanée est généralement réalisée sur un latex stabilisé. C'est pourquoi, le procédé conforme à l'invention peut comprendre après l'étape a) et avant l'étape c) une étape e) de stabilisation du latex antioxydé.

L'étape e) est une opération unitaire largement pratiquée par l'homme de l'art dans le domaine de la fabrication du caoutchouc naturel, notamment des grades TSR3L et RSS, pour éviter une coagulation spontanée du latex et maintenir ainsi l'état de latex. Selon le procédé conforme à l'invention, l'étape e) est conduite de façon identique à celle qui est traditionnellement utilisée dans les usines d'usinage pour stabiliser les latex de champ. L'étape e) consiste donc à maintenir le pH du latex antioxydé à une valeur supérieure au point isoélectrique du latex de champ. Typiquement, le latex ainsi stabilisé présente un pH d'au moins 7, de préférence aux environs de 9. Cette étape de stabilisation peut consister en l'ajout d'une base au latex. De préférence, la base est ajoutée sous la forme d'une solution aqueuse. Comme base convient par exemple l'ammoniac, la soude ou la potasse, de préférence l'ammoniac, de manière plus préférentielle une solution d'ammoniac dans l'eau.

L'étape b) ou d) d'élimination d'eau peut se faire par séchage, par exemple sous vide, de préférence sous courant d'un gaz inerte, comme l'azote. Le séchage sous vide peut être réalisé en présence d'air. Le séchage est mené de préférence à température modérée, notamment à une température d'au plus 80°C, par exemple de l'ambiante (23°C) à 80°C.

Le séchage du coagulum peut être conduit dans les conditions de séchage traditionnellement utilisées dans les usines d'usinage (en anglais « remilling factory ») du caoutchouc naturel, utilisées notamment dans la fabrication des grades TSR ou RSS. A ce titre conviennent le séchage sous la seule action de l'air ambiant en présence ou non de fumage (respectivement en anglais « air drying » et « smoke drying »), le séchage dans des machines comme les séchoirs en forme de tunnel.

Avant l'étape d'élimination d'eau, le caoutchouc naturel qu'il soit sous la forme de coagulum ou sous la forme de latex peut être antioxydé par un nouvel ajout d'un antioxydant supplémentaire après l'étape a). Le nouvel ajout de l'antioxydant supplémentaire est à distinguer de l'addition de l'antioxydant à l'étape a) dans la mesure où il n'est pas réalisé sur

un latex de champ frais comme défini dans la présente demande. L'antioxydant supplémentaire peut être le même ou non que l'antioxydant utilisé à l'étape a). Ce mode de réalisation particulier est préférentiel lorsque le séchage est réalisé en présence d'air, en particulier à des températures d'au moins 60°C.

Les chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel résultant de l'étape a) peuvent être soumises à des traitements connus de l'homme du métier qui sont les suivants :

i. la fonctionnalisation des chaînes polyisoprène du caoutchouc naturel,
ii. l'élimination des protéines, des lipides, des phospholipides du latex antioxydé, par exemple par saponification du latex antioxydé, par traitement enzymatique du latex antioxydé ou par addition d'un surfactant au latex antioxydé,
iii. la stabilisation de la viscosité du caoutchouc naturel par un additif comme par exemple l'hydroxylamine ou l'un de ses sels, par un composé ayant une fonction hydrazide CONHNH2,
iv. la dilution du latex ou au contraire la concentration du latex notamment par centrifugation, par crémage (en anglais « creaming ») ou par évaporation.

Les étapes i, ii ou iii peuvent être conduites sur les chaînes de polyisoprène juste après l'étape a), ou bien pour certaines d'entre elles après l'étape c), b) ou d) selon des procédés bien connus de l'homme de l'art.

Le caoutchouc naturel résultant du procédé conforme à l'invention peut être utilisé dans une composition de caoutchouc qui comprend une charge renforçante.

La composition de l'invention comporte tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules 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.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que la silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 160 pce, encore plus préférentiellement de 30 à 90 pce l'optimum étant de manière connue et différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière

soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600, 700 ou 900 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de 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, préférentiellement la silice (SiO_2). 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 m^2/g, de préférence entre 60 et 300 m^2/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387. Dans le présent exposé, la surface spécifique BET 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/po* : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

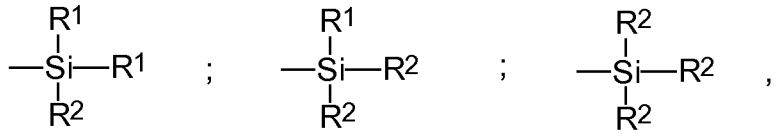
Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules)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

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle:

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C_1-C_{18} ou un groupement arylène en C_6-C_{12}, plus particulièrement un alkylène en C_1-C_{10}, notamment en C_1-C_4, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18}, cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxyle en C_1-C_{18} ou cycloalkoxyle en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_8 et cycloalkoxyles en C_5-C_8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C_1-C_4, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge

inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 12 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 10 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

La composition de caoutchouc peut comporter en outre tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des mélanges d'articles finis en caoutchouc tels que des pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

La composition de caoutchouc peut contenir, en plus du caoutchouc naturel résultant du procédé conforme à l'invention, un autre élastomère diénique. Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères dièns (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). A titre d'élastomère, on peut citer ceux conventionnellement utilisés dans le pneumatique, comme les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.

La composition de caoutchouc est préparée typiquement par incorporation de la charge renforçante dans le caoutchouc naturel résultant du procédé conforme à l'invention, notamment par malaxage, plus particulièrement par malaxage thermomécanique.

Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs 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 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants de la composition de caoutchouc à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 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, 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.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandrée par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme.

La composition de caoutchouc peut être à l'état cru (avant réticulation) ou à l'état cuit (après réticulation).

La composition de caoutchouc peut être utilisée dans un pneumatique, notamment comme composition d'un des éléments constitutifs du pneumatique. Ces éléments constitutifs peuvent être un composant caoutchouteux comme une bande de roulement, une nappe ou une gomme de remplissage.

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

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II-1. Préparation des caoutchoucs naturels :

Les caoutchoucs naturels NR1, NR2, NR3 et NR4 sont préparés selon les modes de préparation décrits dans le tableau I.

Tous les caoutchoucs naturels sont issus du même latex frais de champ.
Les latex, lorsqu'ils sont stabilisés, le sont avec une solution d'ammoniac (solution à 0.5% d'ammoniac dans l'eau), et présentent un taux d'ammoniac de 0.7%.
Les latex, lorsqu'ils sont centrifugés, le sont 4 fois selon un procédé industriel traditionnel, le taux d'ammoniac étant maintenu constant après chaque centrifugation par ajout de la solution ammoniacale, le taux en matière sèche étant également réajusté à 30% après chaque centrifugation par dilution avec de l'eau.
Les latex sont coagulés par ajout d'une solution aqueuse de $MgCl_2$ à 0.1 mol/l, à raison de 3 volumes de solution pour un volume de latex.
Les coagulums sont mis en granulés selon un procédé industriel traditionnel par passage des coagulums dans un dispositif comprenant des crêpeuses et des extrudeuses ou des shredders.
Les latex sont séchés 48 heures sous azote et sous vide à 65°C pour éliminer l'eau.
L'antioxydant utilisé est le produit « Struktol LA229 » de Schill & Seilacher qui est une dispersion aqueuse d'un produit butylé de réaction du p-crésol avec le dicyclopentadiène. Le taux d'antioxydant introduit dans la tasse est de 0.2 pce.

Dans le mode de préparation de NR2, l'antioxydant est dans la tasse au moment de la saignée : le latex de champ est antioxydé alors qu'il est un latex frais de champ. Le caoutchouc naturel NR2 est un caoutchouc naturel préparé selon le procédé conforme à l'invention. Dans le mode de préparation de NR3, l'antioxydant est ajouté au coagulum par aspersion de la dispersion de l'antioxydant. Dans celui de NR4, l'antioxydant est ajouté à un latex de champ qui n'est pas un latex frais de champ. NR1 est issu d'un latex de champ stabilisé, centrifugé, coagulé, mis en granulé, puis séché : il n'a pas subi de traitement avec un antioxydant.
Seul le caoutchouc naturel NR2 est un caoutchouc naturel préparé selon le procédé conforme à l'invention.

II-2. Caractérisation des caoutchoucs naturels :

Le tableau II indique :

- le taux d'antioxydant mesuré sur chacun des caoutchoucs naturels NR1, NR2, NR3 et NR4, exprimé en pourcent massique,
- le taux de gel des caoutchoucs naturels, exprimé en pourcent massique,
- la masse molaire moyenne en nombre et en masse des caoutchoucs naturels (phase soluble),
- leur plasticité Mooney.

Détermination du taux d'antioxydant :

Le taux d'antioxydant dans les caoutchoucs naturels, en l'espèce le produit « Struktol LA229 », est déterminé par chromatographie en phase liquide en mode inverse couplée à une détection ultra-violet. La phase mobile est un coupage d'eau et de méthanol, la phase stationnaire une silice greffée phényle.

La préparation de l'échantillon consiste en la solubilisation d'une prise d'essai comprise entre 10 mg et 1 g. Un volume compris entre 1 et 50µL de cette solution est ensuite injecté dans la colonne chromatographique située dans un four à une isotherme comprise entre 25 et 60°C. L'antioxydant élué est séparé du caoutchouc naturel est détecté selon l'absorbance qu'il engendre en ultra-violet entre 150 et 350 nm. Le relevé de l'aire du pic chromatographique ainsi enregistré, permet de déterminer la teneur en antioxydant au regard d'une courbe de calibration préalablement établie à l'aide de solutions de référence.

Détermination du taux de gel et des masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw) par analyse Flow-FFF/RI/MALS (Flow Field-Flow Fractionation / Refractive Index / Multi-Angle Light Scattering) :

Cette technique permet d'évaluer la macrostructure de la partie soluble du caoutchouc naturel et de quantifier le macrogel (partie insoluble).

La mesure de macrogel consiste à solubiliser un échantillon de caoutchouc naturel (NR) à une concentration comprise entre 0,5 et 10 g/L dans un solvant organique pendant une durée comprise entre 1 et 14 jours dans un bain-marie avec agitation à une température comprise entre 15°C et 45°C.

Une fois la solubilisation effectuée, une centrifugation est réalisée. La fraction soluble est alors séparée du gel. Seule cette fraction soluble est analysée en Flow-FFF/RI/MALS.

La FFF est une technique qui permet de séparer les macromolécules (de très hautes masses molaires) selon leur volume hydrodynamique. Le principe est basé sur un flux laminaire et un flux longitudinal qui traverse un canal. La séparation se fait à l'aide d'une force orthogonale qui peut être de différentes natures (potentiel électrique, champ magnétique, flux liquide, ...).

La Flow-FFF est la technique de FFF la plus répandue. Le flux orthogonal est assuré par l'aspiration du solvant par le fond du canal, au travers d'une membrane semi-perméable. On parle alors d'Asymetrical Flow FFF (AF4). Les chaînes d'élastomère les plus longues ou de hautes masses molaires sont éluées en dernier.

On commence d'abord par réaliser une étape de focus. Elle sert à positionner l'ensemble des composés dans un même plan pour ne pas fausser les temps d'élution.

Lorsque cette étape est finie, vient l'étape d'élution pendant laquelle le flux orthogonal aussi appelé « crossflow » décroit au cours du temps.

Après la séparation, les macromolécules sont détectées à l'aide d'un réfractomètre (RI) et d'un appareil à diffusion de lumière (MALS). Ces détecteurs permettent d'avoir des

informations sur les distributions de masse molaire ou encore sur l'architecture des polymères.

Plasticité Mooney :

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

On observe que le procédé conforme à l'invention conduit à un caoutchouc naturel NR2 qui présente des propriétés de mise en œuvre au moins aussi bonnes que les autres caoutchoucs naturels NR1, NR3 et NR4. L'ajout de l'antioxydant est sans effet sur le taux de gel dans le caoutchouc naturel. Mais seul le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir les masses molaires moyennes en masse les plus élevées à même pourcentage de fraction soluble.

II-3. Préparation des compositions de caoutchouc :

Les compositions de caoutchouc C1, C2, C3 et C4 sont fabriquées à partir des caoutchoucs naturels respectifs NR1, NR2, NR3 et NR4 selon le procédé décrit ci-après avec la teneur des constituants exprimée en pce dans le tableau III :

On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 100°C, successivement l'élastomère caoutchouc naturel, 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. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et l'accélérateur type sulfénamide sur un mélangeur (homo-finisseur) à 70 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple 3 à 4 minutes).

Les compositions sont ensuite calandrées sous forme de plaque d'une épaisseur allant de 2 à 3 mm ou de fines feuilles de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

II-4. Résultats de caoutchouterie :

Pour chacune des compositions vulcanisées à 150°C, on mesure ses propriétés rupture ainsi que ses propriétés dynamiques dans les conditions de test décrites ci-après. La composition C1 est prise comme témoin. Les valeurs mesurées dans chacun des tests sont exprimés en

base 100 par rapport aux valeurs de la composition témoin. Une valeur supérieure à 100 indique une valeur supérieure à celle du témoin. Les valeurs mesurées en base 100 figurent dans le tableau IV.

Plasticité Mooney ML :

Elle est mesurée selon la méthode décrite dans le paragraphe II-2.

Essais de traction :

Les essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. On mesure en première élongation le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 100% et 300% d'allongement notés MSA100 et MSA300 respectivement. Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à 60°C.

Propriétés dynamiques :

Le facteur de perte tan(δ)max est mesuré sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (sous la forme de 2 éprouvettes de 2mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à 60°C selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Le résultat exploité est le facteur de perte tan (δ). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de tan(δ) observée, noté tan(δ)max.

On mesure aussi le module complexe de cisaillement dynamique (G*) à 50% de déformation.

La composition de caoutchouc C2 qui contient à titre d'élastomère le caoutchouc naturel NR2 préparé selon le procédé conforme à l'invention, est la composition de caoutchouc la moins hystérétique. Ce résultat est obtenu sans être au détriment des autres propriétés de la composition de caoutchouc, notamment de la mise en œuvre et de ses propriétés en élongation (contrainte à la rupture - allongement). Les autres compositions C1, C3 et C4 qui contiennent respectivement un caoutchouc naturel préparé selon un procédé non conforme à l'invention, respectivement NR1, NR3 et NR4, ne présentent pas un compromis de propriétés aussi intéressant. L'ajout de l'antioxydant selon le procédé conforme à l'invention présente un intérêt quant au compromis global des propriétés.

Tableau I

Caoutchouc naturel	Mode de préparation du caoutchouc naturel
NR1	- latex de champ stabilisé - centrifugé - coagulé - mis en granulé - séché
NR2	- latex frais de champ récolté avec ajout de l'antioxydant dans la tasse - stabilisé - centrifugé - coagulé - mis en granulé - séché
NR3	- latex de champ stabilisé - centrifugé - coagulé - mis en granulé - aspergé par l'antioxydant - séché
NR4	- latex de champ stabilisé - centrifugé - ajout de l'antioxydant - coagulé - mis en granulé - séché

Tableau II

Caoutchouc naturel	Taux d'antioxydant (% massique)	Mn partie soluble (kg/mol)	Mw partie soluble (kg/mol)	Taux de gel (% massique)	ML(1+4) 100°C
NR1	ND *<0,03	693	2027	19	90
NR2	0,08	773	3398	19	87
NR3	0,15	745	2202	20	87
NR4	0,23	1126	2597	18	92

* : non déterminé

Tableau III

Constituants	**pce**
NR	100
Noir de carbone N234	54
DAPD (1)	1
ZnO	3
Acide stéarique	1,5
6PPD (2)	3
Cire anti-ozone	1
Soufre	1,1
CBS (3)	1,1

(1) « Wingstay 100 » (mélange de N,N'-(phényl et tolyl) benzène-1,4-diamines),

(2) N-1,3 diméthylbutyl N-phénylparaphénylènediamine

(3) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Tableau IV

Composition	C1	C2	C3	C4
Type de NR	NR1	NR2	NR3	NR4
Allongement Rupture (%) à 60°C	100	98	102	100
Contrainte Rupture (MPa) à 60°C	100	100	102	102
MSA100	100	100	94	100
MSA300	100	101	97	100
$Tan\delta_{max}$ à 60°C	100	93	100	96
G* à 50% à 60°C	100	99	97	100
ML (1+4) à100°C	100	98	100	98

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un caoutchouc naturel qui comprend après la saignée d'un hévéa l'étape a) suivante :
   a) l'addition d'un antioxydant à un latex frais de champ de caoutchouc naturel.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'addition de l'antioxydant est réalisée au plus tard 1 jour après le jour de la saignée.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel l'addition de l'antioxydant est réalisée au plus tard le jour même de la saignée.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel un récipient destiné à recueillir le latex frais de champ qui s'écoule à la saignée contient l'antioxydant dès le moment où le latex s'écoule ou alternativement avant que le latex ne s'écoule.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'antioxydant est sous la forme d'une dispersion, de préférence aqueuse.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel le taux d'antioxydant ajouté est compris dans un domaine allant de 0.001 g à 3 g pour 100 g de matière sèche de latex.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 qui comprend après l'étape a) une étape d'élimination d'eau présente dans le mélange résultant de l'étape a).

8. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'étape d'élimination d'eau est l'étape b) suivante :
   b) l'élimination d'eau du latex de caoutchouc naturel résultant de l'étape a).

9. Procédé selon la revendication 7 dans lequel l'étape d'élimination d'eau est l'étape d) suivante, précédée de l'étape c) suivante :
   c) la coagulation du latex antioxydé pour former un coagulum,
   d) l'élimination d'eau du coagulum.

10. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à base d'une charge renforçante et d'un caoutchouc naturel, lequel procédé comprend le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour produire le caoutchouc naturel.

11. Utilisation d'un caoutchouc naturel dans une composition de caoutchouc qui comprend une charge renforçante, lequel caoutchouc naturel est préparé selon le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Utilisation d'un caoutchouc naturel dans un composant caoutchouteux pour pneumatique, lequel caoutchouc naturel est préparé selon le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/21 C08C19/22 B60C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J C08C B60C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/028615 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 March 2015 (2015-03-05) page 3, line 25 - page 4, line 25 page 5, line 15 - page 6, line 33 -----	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 September 2016	07/10/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Trauner, H

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/067994

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015028615 A1	05-03-2015	EP 3039043 A1	06-07-2016
		FR 3010077 A1	06-03-2015
		WO 2015028615 A1	05-03-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2016/067994

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J3/21 C08C19/22 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)
C08J C08C B60C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2015/028615 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 mars 2015 (2015-03-05) page 3, ligne 25 - page 4, ligne 25 page 5, ligne 15 - page 6, ligne 33 -----	1-12

☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
27 septembre 2016	07/10/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Trauner, H

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2016/067994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015028615 A1	05-03-2015	EP 3039043 A1	06-07-2016
		FR 3010077 A1	06-03-2015
		WO 2015028615 A1	05-03-2015