

(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
4 décembre 2014 (04.12.2014)

WIPO | PCT

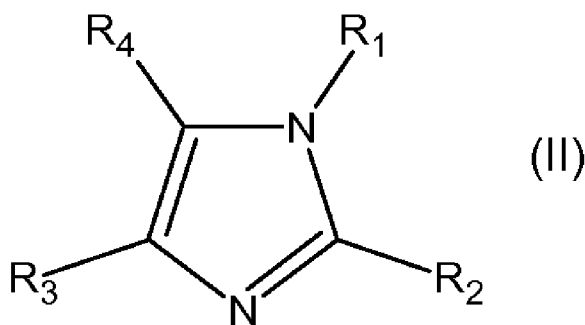
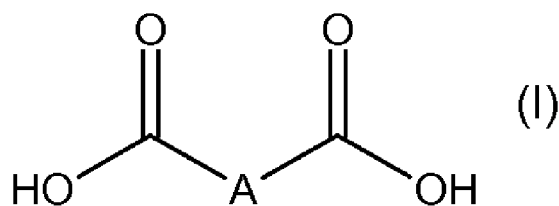
(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/191317 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01) *C08K 5/092* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/060688
- (22) Date de dépôt international :
23 mai 2014 (23.05.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1354832 28 mai 2013 (28.05.2013) FR
- (71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : **SCHNELL, Benoit**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **FLEURY, Etienne**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).
- (74) Mandataire : **SIDHU, Alban**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes-Dechaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-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, LT, 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, 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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : TYRE COMPRISING A RUBBER COMPOSITION COMPRISING AN OLEFINIC EPOXIDE ELASTOMER CROSS-LINKED BY A POLYCARBOXYLIC ACID

(54) Titre : PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN ELASTOMERE OLEFINIQUE EPOXYDE RETICULE PAR UN POLY-ACIDE CARBOXYLIQUE



(57) Abstract : The present invention relates to a tyre comprising a rubber composition with a base of at least one olefinic elastomer comprising epoxide functions as the majority elastomer, at least one reinforcing filler, and a cross-linking system comprising a polycarboxylic acid with general formula (I) (I) in which A represents a covalent bond or a hydrocarbon group comprising at least 1 carbon atoms, optionally substituted and optionally interrupted by one or more heteroatoms, and an imidazole with general formula (II) (II) in which - R₁ represents a hydrocarbon group or a hydrogen atom, - R₂ represents a hydrocarbon group, - R₃ and R₄ represent, independently of each other, a hydrogen atom or a hydrocarbon group, or R₃ and R₄ form a cycle together with the carbon atoms of the imidazole cycle to which they bond.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un pneumatique comportant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comme élastomère majoritaire, au moins une charge renforçante, et un système

[Suite sur la page suivante]



Publiée :

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

de réticulation comprenant un poly-acide carboxylique de formule générale (I) (I) dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et un imidazole de formule générale (II) (II) dans laquelle, - R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène, - R₂ représente un groupement hydrocarboné, - R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.

PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC
COMPRENANT UN ELASTOMERE OLEFINIQUE EPOXYDE RETICULE PAR UN POLY-
ACIDE CARBOXYLIQUE

5 **[001]** La présente invention est relative aux pneumatiques munis de compositions de caoutchouc, en particulier de compositions de caoutchouc à base d'élastomères oléfiniques comportant des fonctions époxydes.

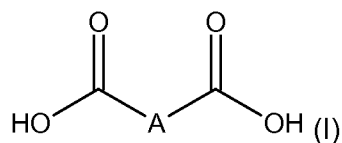
10 **[002]** Il est un objectif constant pour les industriels du pneumatique de trouver des solutions afin d'améliorer l'endurance des pneumatiques, en effet, il est souhaitable de produire des mélanges de caoutchouc possédant des propriétés stables dans le temps et ce malgré la répétition des sollicitations mécaniques et thermiques durant la vie du pneumatique. En particulier, il est important pour les compositions des divers produits semi-finis entrant dans la composition de pneumatiques, tels que par exemple des bandes de roulement, de présenter une bonne résistance à la thermo-oxydation qui, à l'usage du
15 pneumatique peut modifier ses performances.

20 **[003]** Idéalement, par exemple, une bande de roulement de pneumatique doit obéir à un grand nombre d'exigences techniques, souvent antinomiques, parmi lesquelles une résistance élevée à l'usure tout en offrant au pneumatique une faible résistance au roulement et une adhérence élevée tant sur sol sec que sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

25 **[004]** Par ailleurs, il est connu, et habituel depuis de très nombreuses années, d'utiliser dans des pneumatiques des compositions de caoutchouc dont la matrice élastomérique, diénique, est réticulée au soufre, cette réticulation est alors nommée vulcanisation. Le système de vulcanisation classique combine du soufre et au moins un accélérateur de vulcanisation. Les systèmes de vulcanisation ont été perfectionnés au fil des années, en association avec les procédés de préparation des compositions de caoutchouc. Ainsi, les compositions sont souvent complexes et comprennent en plus du soufre, ou d'un agent donneur de soufre, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs, et éventuellement des retardateurs de vulcanisation. Il serait donc intéressant pour les pneumaticiens de
30 trouver des nouveaux systèmes de réticulation, ne présentant pas les inconvénients listés précédemment.

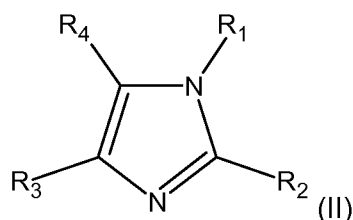
35 **[005]** Poursuivant leurs recherches, les demanderesses ont à présent trouvé que des compositions pour pneumatiques particulières pouvaient être préparées de manière simplifiée par rapport aux compositions à base d'élastomères diéniques classiquement vulcanisées, et que ces compositions pouvaient présenter des améliorations de l'endurance des pneumatiques et notamment de la résistance à la thermo-oxydation.

[006] En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un pneumatique comportant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comme élastomère majoritaire, au moins une charge renforçante, et un système de réticulation comprenant un poly-acide carboxylique de formule générale (I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

et un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné,
- ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.

[007] Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, de préférence de 2 à 300 atomes de carbone. Plus préférentiellement, A représente un groupement divalent hydrocarboné comportant de 2 à 100 atomes de carbone, de préférence de 2 à 50 atomes de carbone. Plus préférentiellement encore, A représente un groupement divalent hydrocarboné comportant de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 5 à 50 atomes de carbone. De manière encore plus préférentielle, A représente un groupement divalent hydrocarboné comportant de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 10 à 40 atomes de carbone.

[008] Préférentiellement également, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel A est un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. De

préférence, A est un groupement divalent de type aliphatique, ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. De préférence également, A est un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé. Très préférentiellement, A est un groupement alkylène.

- 5 **[009]** De préférence, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel A est interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.

- 10 **[0010]** De préférence également, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel A est substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle. Préférentiellement, A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques. Alternativement et préférentiellement également, A ne comporte pas d'autre fonction acide
- 15 carboxylique.

[0011] Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce. Plus préférentiellement, le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,4 à 30pce.

- 20 **[0012]** Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel,

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30

atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être interrompus par des hétéroatomes et/ou substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.

[0013] De préférence, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel R1 représente un groupement choisi parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être substitués.

[0014] De préférence également, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel R1 représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone éventuellement substitué et R2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone. Plus préférentiellement, R1 représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone éventuellement substitué et R2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0015] De manière préférentielle, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel R3 et R4 représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être substitués.

[0016] De manière préférentielle également, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel R3 et R4 forment avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle phényle, cyclohexène, ou cyclopentène.

[0017] Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le taux d'imidazole est compris dans un domaine allant de 0,5 à 4 équivalents molaires, et de préférence de 0,5 à 3 équivalents molaires, par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le poly-acide carboxylique de formule générale (I). Plus préférentiellement, le taux d'imidazole est compris dans un domaine allant de 0,5 à 2,5 équivalents molaires, et de préférence de 0,5 à 2 équivalents molaires, et de manière encore plus préférentielle de 0,5 à 1,5 équivalents molaires par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le poly-acide carboxylique de formule générale (I).

[0018] De préférence, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comprend entre 50 et

95% (pourcentage molaire), plus préférentiellement entre 65 et 85% d'oléfine (pourcentage molaire).

[0019] Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes, représente de 30 à 100 pce, préférentiellement de 50 à 100 pce, en coupage avec 0 à 70 pce, de préférence de 0 à 50 pce, d'un ou plusieurs élastomères non époxydés minoritaires. Plus préférentiellement, l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes, représente la totalité des 100 pce d'élastomère.

[0020] De préférence, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice. Préférentiellement, l'invention a pour objet un pneumatique tel que défini ci-dessus dans lequel le taux de charge renforçante est comprise entre 20 et 200 pce.

[0021] Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des véhicules tourisme comme à des véhicules deux roues (moto, vélo), véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0022] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. Tests

[0023] Les compositions de caoutchouc sont caractérisées après cuisson par leurs propriétés mécaniques et dynamiques ; elles sont aussi caractérisées par leurs caractéristiques de réticulation, comme indiqué ci-après.

I.1. Propriétés mécaniques : Essais de traction

[0024] Ces 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. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% ou 50% d'allongement (notés respectivement MSA10 ou MSA50). Les mesures de traction pour déterminer les modules accommodés sécants sont effectuées à la température de 23°C +/-

2°C, et dans les conditions normales d'hygrométrie (50 +/- 5% d'humidité relative). Ces valeurs sont représentatives de la rigidité: plus la valeur des modules est élevée, plus la rigidité est élevée.

I.2. Propriétés dynamiques

- 5 **[0025]** Les propriétés dynamiques G^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition réticulée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme
- 10 ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 100% (cycle aller), puis de 100% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$. Cette valeur est représentative de l'hystérèse du matériau et
- 15 dans le cas présent de la résistance au roulement : plus la valeur de $\tan(\delta)_{\max}$ est faible, plus la résistance au roulement est basse. Les valeurs de G^* mesurées à 23°C sont représentatives de la rigidité, c'est-à-dire de la résistance à la déformation: plus la valeur de G^* est élevée plus la rigidité du matériau est importante, et donc la résistance à l'usure élevée.

I.3. Caractéristiques de réticulation : Rhéométrie

- 20 **[0026]** Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de réticulation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) :
- 25 - t_i est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de réticulation.
- t_{α} (par exemple t_{90}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 90%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.
- 30 - couple max atteint : valeur mesurée en dN.m du couple maximal atteint pour la composition au cours de l'essai, correspondant à l'optimum de réticulation dans les conditions du test.

I.4. Caractéristiques de thermo-oxydation : test de résistance à la thermo-oxydation

[0027] Après cuisson, des blocs de caoutchouc correspondant aux compositions pour lesquelles les propriétés de résistance à la thermo-oxydation sont à évaluer, sont vieillies dans une étuve à une température de 85°C sous une humidité relative de 50% pendant 4 semaines.

- 5 [0028] Les propriétés mécaniques et dynamiques décrites ci-dessus peuvent alors être réévaluées. Les nouvelles valeurs obtenues peuvent être exprimées en base 100 par rapport à la valeur initiale avant vieillissement pour chaque composition, la résistance à la thermo-oxydation étant d'autant plus importante que la valeur obtenue est proche de 100.

II. Composition des pneumatiques de l'invention

- 10 [0029] Le pneumatique selon l'invention comporte une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comme élastomère majoritaire, au moins une charge renforçante, et un système de réticulation comprenant un poly-acide carboxylique de formule générale (I) et un imidazole de formule générale (II).

- 15 [0030] 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.

- 20 [0031] Par l'expression "équivalent molaire", bien connue de l'homme du métier, il faut entendre le quotient entre le nombre de moles du composé concerné et le nombre de moles du composé de référence. Ainsi, 2 équivalents d'un composé B par rapport à un composé A représentent 2 moles du composé B lorsqu'1 mole du composé A est utilisée.

- 25 [0032] 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
- 30 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.

[0033] Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0034] 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).

II.1. Elastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes (ou élastomère oléfinique époxydé)

[0035] Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeable) du type oléfinique époxydé, on rappelle que doit être entendu un élastomère fonctionnalisé époxyde, c'est-à-dire qu'il est porteur de groupes fonctionnels époxydes, et dont la chaîne élastomérique est une chaîne carbonée comportant majoritairement des unités monomériques oléfine notés O (taux molaire supérieur à 50%). Plus précisément, le taux molaire de O est compris entre 50 et 95%, préférentiellement entre 65 et 85%. Cet élastomère oléfinique est donc un copolymère comportant également 5 à 50% molaire de motifs non oléfiniques, c'est-à-dire différents de O. Ces motifs non oléfiniques sont constitués en partie ou en totalité par des motifs porteurs des groupes fonctionnels époxydes, notés R, nécessaires aux besoins de l'invention. Dans le cas où les motifs non oléfiniques ne sont pas intégralement des motifs R, d'autres motifs, notés A' sont présents dans la chaîne carbonée de telle manière que le taux molaire de R+A' est strictement inférieur à 50%.

[0036] Les monomères O peuvent provenir de toute oléfine connue par l'homme de l'art, comme par exemple, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isobutylène, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles linéaires ou ramifiés.

[0037] Une caractéristique essentielle de l'élastomère oléfinique époxydé utile aux besoins de l'invention, est qu'il est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels époxydes.

[0038] La fonction époxyde peut être portée directement par le squelette carboné, et est alors principalement obtenue par époxydation de doubles liaisons carbone-carbone initialement présentes après copolymérisation. Cette époxydation de polymères insaturés est bien connue de l'homme du métier, et peut se faire par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine, des procédés d'oxydation directe ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tels que l'acide peracétique ou acide performique).

[0039] La fonction époxyde peut également être pendante et est alors soit déjà présente dans un monomère intervenant dans la copolymérisation avec l'oléfine (ce monomère peut être, par exemple, le méthacrylate de glycidyle, l'allylglycidyléther ou le vinylglycidyléther), soit obtenue par la modification post-copolymérisation d'une fonction pendante.

5 [0040] Le taux (% molaire) de motif R des élastomères oléfiniques époxydés précédemment décrits peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 50%, préférentiellement dans un domaine de 2% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 2% à 20%. Quand le taux de motifs R est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis
10 qu'au-delà de 50%, l'élastomère ne serait plus majoritairement oléfinique.

[0041] Lorsque les motifs non oléfiniques ne sont pas constitués en totalité par des motifs R porteurs de fonction époxyde, d'autres motifs non oléfiniques A' sont présents dans la chaîne, de façon à ce que le taux molaire total représenté par les monomères O, R et A' soit égal à 100%. Les monomères non oléfiniques utiles à la préparation des élastomères
15 oléfiniques époxydés peuvent être choisis parmi les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations et les monomères qui une fois polymérisés conduisent à des insaturations dans la chaîne élastomère tels que des monomères diéniques.

[0042] Les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations sont essentiellement des monomères vinyliques et acryliques/métacryliques. Par exemple, de
20 tels monomères peuvent être choisis parmi le styrène, le vinyle acétate, l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles, aryles ou d'autres groupes fonctionnalisés.

[0043] Par exemple également, les monomères diéniques utiles à la préparation des
25 élastomères de type oléfiniques par copolymérisation sont tous ceux connus de l'homme de l'art pour former des élastomères insaturés, tels que ceux choisis parmi l'isoprène, le butadiène, le 1,3-pentadiène, et le 2,4-hexadiène ces monomères étant éventuellement substitués.

[0044] Les élastomères oléfiniques époxydés précédemment décrits sont de manière
30 connue solides à température ambiante (20°C) ; on entend par solide toute substance n'ayant pas la capacité de prendre à terme, au plus tard au bout de 24 heures, sous le seul effet de la gravité et à température ambiante (20°C), la forme du récipient qui la contient.

[0045] Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une Tg dans la très grande
majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C). La Tg des élastomères
35 décrits ci-dessus est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning

Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées dans la présente demande, selon la norme ASTM D3418 de 1999.

[0046] Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une masse molaire moyenne en nombre (M_n) d'au moins 20 000 g/mol et d'au plus 1 500 000 g/mol. L'indice de polydispersité I_p , égal à M_w/M_n (M_w étant la masse molaire moyenne en poids), est compris entre 1,05 et 9,00.

[0047] De préférence, et en résumé, l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes est donc un copolymère possédant au moins 50% (en moles) d'unités monomériques oléfine, et avec un nombre d'unités monomériques différentes supérieur ou égal à 2, préférentiellement de 2 à 5, et plus préférentiellement de 2 ou 3. Ce copolymère pourra être obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation d'un élastomère. Les fonctions époxydes présentes dans le copolymère oléfinique, obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, seront soit portées directement par le squelette de la chaîne, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaîne élastomérique après copolymérisation.

[0048] Des élastomères oléfiniques époxydés et leurs procédés d'obtention sont bien connus de l'homme du métier et disponibles commercialement. Des élastomères oléfiniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans les documents EP 0247580 ou US 5576080. Egalement, la société Arkema propose dans le commerce, des polyéthylènes époxydés sous les dénominations commerciales « Lotader AX8840 » et « Lotader AX8900 ».

[0049] Les compositions des pneumatiques de l'invention peuvent contenir un seul élastomère oléfinique époxydé ou un mélange de plusieurs élastomères oléfiniques époxydés (qu'on notera alors au singulier comme étant « l'élastomère oléfinique époxydé » pour représenter la somme des élastomères époxydés de la composition), l'élastomère oléfinique époxydé pouvant être utilisé en association avec tout type d'élastomère non époxydé, par exemple diénique, voire avec des élastomères autres que des élastomères diéniques.

[0050] L'élastomère oléfinique époxydé est majoritaire dans la composition de caoutchouc du pneumatique de l'invention, c'est-à-dire qu'il est soit le seul élastomère, soit il est celui qui représente la plus grande masse, parmi les élastomères de la composition.

[0051] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, de préférence 70 à 100 pce, d'élastomère oléfinique époxydé majoritaire en coupage avec 0 à

70 pce, en particulier de 0 à 50 pce et de préférence 0 à 30 pce, d'un ou plusieurs autres élastomères minoritaires.

[0052] Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition comporte pour la totalité des 100 pce d'élastomère, un ou plusieurs élastomères oléfiniques époxydés.

II.2. Charge renforçante

[0053] On peut utiliser tout type de charge 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, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

[0054] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). 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).

[0055] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

[0056] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire éventuel, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (–OH) à sa surface.

[0057] 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 telles que décrites ci-après.

5 **[0058]** 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 m²/g, de
10 préférence de 30 à 400 m²/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 03/16837.

15 **[0059]** La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0060] De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus
20 préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue 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.

25 **[0061]** Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge organique, particulièrement de noir de carbone, et optionnellement de la silice; la silice, lorsqu'elle est présente, est utilisée de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

30 **[0062]** Alternativement, selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10
35 pce).

[0063] Le couplage entre la charge inorganique et l'élastomère oléfinique peut être en partie assuré par les interactions de nature chimique et/ou physique existant entre les deux espèces.

[0064] Néanmoins, pour exacerber le couplage entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère, on peut utiliser de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) par exemple bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

[0065] Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement de 0 à 12 pce, plus préférentiellement entre 0 et 8 pce.

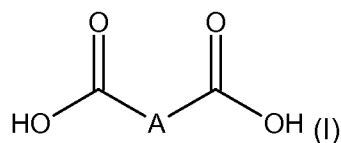
[0066] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

II.3. Système de réticulation

[0067] A l'élastomère oléfinique époxydé et à la charge renforçante précédemment décrits est associé un système de réticulation, apte à la réticuler ou durcir la composition du pneumatique selon l'invention. Ce système de réticulation comprend un (c'est-à-dire au moins un) poly-acide carboxylique de formule générale (I) et un (c'est-à-dire au moins un) imidazole de formule générale (II).

II.3.a. Poly-acide

[0068] Le poly-acide utile pour les besoins de l'invention est un poly-acide carboxylique de formule générale (I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

[0069] De préférence dans le poly-acide de formule générale (I), A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de

carbone, préférentiellement de 2 à 300 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 100 atomes de carbone, et de manière très préférentielle de 2 à 50 atomes de carbone. Au-dessus de 1800 atomes de carbone, le poly-acide est un agent de réticulation moins performant. Ainsi, A représente de préférence un groupement divalent hydrocarboné

5 comportant de 3 à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 5 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 8 à 50 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 10 à 40 atomes de carbone.

[0070] Préférentiellement dans le poly-acide de formule générale (I), A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au

10 moins une partie aliphatique et une partie aromatique. De préférence, A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. Alternativement, et de préférence également, A peut être un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé, par exemple un groupement alkylène.

15 **[0071]** Le groupement A du poly-acide de formule générale (I) peut être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.

[0072] Egalement, le groupement A du poly-acide de formule générale (I) peut être substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle.

20 **[0073]** Le poly-acide de formule générale (I) peut comporter plus de deux fonctions acides carboxyliques, dans ce cas, le groupement A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques.

25 **[0074]** Selon un mode préférentiel, le radical A ne comporte pas d'autre fonction acide carboxylique, le poly-acide est donc un diacide.

[0075] Le taux de poly-acide est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce, plus préférentiellement de 0,4 à 30 pce. En dessous de 0,2 pce de poly-acide, l'effet de la réticulation n'est pas sensible tandis qu'au-

30 delà de 100 pce de poly-acide, le poly-acide, agent de réticulation, devient majoritaire en poids par rapport à la matrice élastomérique.

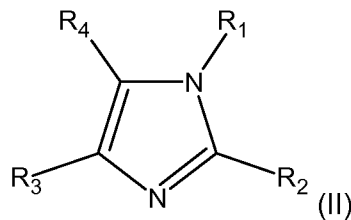
[0076] Les poly-acides utiles pour les besoin de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que les voies chimiques décrites par exemple dans le document US 7534917 ainsi

que dans les références que ce document cite, ou les voies biologiques, telles que la fermentation décrite dans le document US3843466.

[0077] Par exemple, à titre de poly-acides disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer : l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, l'acide terephthalique ou encore des polyacides tels que l'acide trimésique ou l'acide 3,4-bis(carboxyméthyl)cyclopentanecarboxylique.

II.3.b. Imidazole

[0078] L'imidazole utile au système de réticulation du pneumatique de l'invention est un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné,
- ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.

[0079] De préférence, l'imidazole de formule générale (II) possèdent des groupements tels que :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,

- R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être interrompus par des hétéroatomes et/ou substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.

10 **[0080]** Préférentiellement, R₁ représente un groupement choisis parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être substitués. Plus
préférentiellement, R₁ représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de
carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12
15 atomes de carbone. Encore plus préférentiellement, R₁ représente un groupement aralkyle
ayant de 7 à 9 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un
groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0081] De préférence, R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques
ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes
20 de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes
de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent
éventuellement être substitués. Alternativement et préférentiellement également, R₃ et R₄
représentent forment avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se
rattachent, un cycle phényle, cyclohexene, ou cyclopentene.

25 **[0082]** Pour un bon fonctionnement de l'invention, le taux d'imidazole est préférentiellement
compris dans un domaine allant de 0,5 à 4 équivalents molaires, et de préférence de 0,5 à 3
équivalents molaires, par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le poly-
acide carboxylique de formule générale (I). En dessous de 0,5 équivalents molaires, on
n'observe pas d'effet du coagent imidazole par rapport à la situation où le poly-acide est
30 utilisé seul tandis qu'au-dessus d'une valeur de 4 équivalents molaires, on n'observe pas de
bénéfice supplémentaire par rapport à des taux plus faibles. Ainsi, le taux d'imidazole est
plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 2,5 équivalents molaires,
et de préférence de 0,5 à 2 équivalents molaires, et de manière encore plus préférentielle de
0,5 à 1,5 équivalents molaires par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur
35 le poly-acide carboxylique de formule générale (I).

[0083] Les imidazoles utiles pour les besoin de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que décrites par exemple dans les documents JP2012211122, JP2007269658 ou encore dans Science of Synthesis 2002, 12, 325-528.

- 5 [0084] Par exemple, à titre d'imidazoles disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer le 1,2-diméthylimidazole, le 1-décyl-2-méthylimidazole, ou le 1-benzyl-2-méthylimidazole.

II.3.c. Poly-acide et imidazole

- 10 [0085] A l'évidence, et conformément à la définition de l'expression « à base de » pour la présente invention, une composition à base du poly-acide de formule générale (I) et de l'imidazole de formule générale (II) présentés ci-dessus pourrait être une composition dans laquelle ledit poly-acide et ledit imidazole auraient préalablement réagi ensemble pour former un sel entre une ou plusieurs fonctions acides du poly-acide et respectivement un ou plusieurs noyaux imidazoles.

II.4. Additifs divers

- 15 [0086] Les compositions de caoutchouc des pneumatiques conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de bandes de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants
20 chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des agents de réticulation autres que ceux précités, des résines renforçantes ou des agents plastifiants. De préférence, cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux.

- 25 [0087] Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels
30 que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

[0088] De manière préférentielle, les compositions des pneumatiques de l'invention sont dépourvues de système de réticulation autre que celui décrit précédemment, et qui comporte au moins un poly-acide et au moins un imidazole. Dit autrement, le système de

réticulation à base d'au moins un poly-acide et au moins un imidazole est préférentiellement le seul système de réticulation dans la composition du pneumatique de l'invention. De préférence, les compositions des pneumatiques de l'invention sont dépourvues de système de vulcanisation, ou en contiennent moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus
5 préférentiellement moins de 0,2 pce. Ainsi, la composition du pneumatique selon l'invention, est préférentiellement dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. De même la composition est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur de vulcanisation, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, ou en contient moins de 1 pce, de préférence
10 moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce.

II.5. Préparation des compositions de caoutchouc

[0089] Les compositions utilisées dans les pneumatiques de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou
15 malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 100°C et 190°C, de préférence entre 120°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 100°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle peut être incorporé le système de réticulation.
20 L'homme de l'art saura ajuster la température dans les mélangeurs en fonction de la nature des élastomères oléfiniques époxydés.

[0090] Selon les cas, pour la mise en œuvre de l'invention, le système réticulant est soit introduit au mélangeur interne avec tous les autres constituants de la composition, soit introduit lors de la phase productive décrite précédemment.

25 **[0091]** La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication du pneumatique de l'invention.

II.6. Pneumatique de l'invention

30 **[0092]** La composition de caoutchouc du pneumatique selon l'invention peut être utilisée dans différentes parties dudit pneumatique, notamment dans le sommet, la zone du bourrelet, la zone du flanc et la bande de roulement (notamment dans la sous-couche de la bande de roulement).

[0093] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc précédemment décrite peut être utilisée dans le pneumatique comme une couche élastomère dans au moins une partie du pneumatique.

[0094] Par « couche » élastomère, on entend tout élément tridimensionnel, en composition de caoutchouc (ou « élastomère », les deux étant considérés comme synonymes), de forme et d'épaisseur quelconques, notamment feuille, bande, ou autre élément de section droite quelconque, par exemple rectangulaire ou triangulaire.

[0095] Tout d'abord, la couche élastomère peut être utilisée en sous couche de bande de roulement disposée dans le sommet du pneumatique, entre d'une part la bande de roulement, i.e., la portion destinée à entrer au contact de la route lors du roulage, et d'autre part la ceinture renforçant ledit sommet. L'épaisseur de cette couche élastomère est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 à 10 mm, notamment dans un domaine de 1 à 5 mm.

[0096] Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée pour former une couche élastomère, disposée dans la région de la zone du bourrelet du pneumatique, radialement entre la nappe carcasse, la tringle et le retournement de la nappe carcasse.

[0097] Egalement, la composition selon l'invention peut être utilisée dans les nappes du sommet (ceinture de pneumatique) ou dans la zone entre les extrémités des nappes du sommet et la nappe carcasse.

[0098] Un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention peut être l'utilisation de la composition selon l'invention pour former une couche élastomère disposée dans la zone du flanc du pneumatique.

[0099] Alternativement, la composition de l'invention peut avantageusement être utilisée dans la bande roulement du pneumatique.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III.1. Préparation des compositions

[00100] 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 80 °C, successivement l'élastomère oléfinique époxydé, la charge renforçante, le poly-acide, l'imidazole et les autres additifs. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » allant de 135°C à 165°C selon les compositions. L'introduction du système de vulcanisation soufré

classique présent dans certaines compositions non conformes à l'invention est effectuée lors d'une seconde phase de travail mécanique à 80°C.

[00101] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis 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.

III.2. Exemple 1

[00102] Cet essai illustre des compositions de caoutchouc qui peuvent être utilisées en particulier en bande roulement du pneumatique de l'invention. Ces compositions présentent une facilité de préparation et une simplicité supérieure à une composition de caoutchouc conventionnelle (vulcanisée au soufre), tout en améliorant également l'hystérèse et même le compromis entre rigidité et hystérèse des compositions par rapport aux compositions vulcanisées au soufre.

[00103] Pour cela, des compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, dont certaines conformes à l'invention (C4) et certaines non conformes (témoins C1 à C3) comme indiqué au tableau 1.

Tableau 1

	C1	C2	C3	C4
SBR (1)	100	100		
h-SBR (2)			100	
PEEPOX (3)				100
Silice (4)	90	110	90	60
Silane (5)	7,2	9,8	7,2	
6PPD (6)	2,4	2,65	2,4	
Huile (7)	7	13	7	
Résine(8)	40	45	40	
Poly-acide (9)				2,3
Imidazole (10)				3,45
Soufre	1	1	1	
Accélérateur (11)	2,3	2,3	2,3	
DPG (12)	1,8	1,8	1,8	
ZnO (13)	1,2	1,2	1,2	
Acide stéarique (14)	2	2	2	

(1) SBR 15% de motifs styrène, 20% de motifs butadiène 1,2 et 65% de motifs butadiène 1,4 ;

(2) SBR (1) Hydrogéné : 65% des doubles liaisons du SBR précédent sont hydrogénées ;

- (3) PEEPOX : polyéthylène époxydé « Lotader AX8900 », de la société Arkema comprenant 8% de méthacrylate de glycidyle, 24% d'acrylate de méthyle et 68% d'éthylène ;
- (4) Silice 160 MP, « Zeosil 1165MP » de la société Rhodia ;
- 5 (5) « TESPT Si69 », de la société Degussa ;
- (6) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- (7) Huile de tournesol oléique
- (8) Résine polylimonène
- 10 (9) Acide dodécanedioïque, CAS 693-23-2, de la société Sigma-Aldrich ;
- (10) 1-benzyl-2-méthylimidazole, CAS = 13750-62-4 de la société Sigma-Aldrich ;
- (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (Santocure CBS de la société Flexsys) ;
- (12) Diphenylguanidine
- 15 (13) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore) ;
- (14) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema).

[00104] Les compositions C1 à C3 sont des compositions vulcanisées (c'est-à-dire réticulées par un système de vulcanisation à base de soufre, conventionnel pour la cuisson des pneumatiques) et dont la nature de l'élastomère varie, ainsi que le taux de charge tandis
20 que la composition C4 est réticulée par un poly-acide et un imidazole, selon l'invention.

[00105] Les propriétés des compositions C1 à C4 ont été mesurées comme indiqué précédemment et les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

[00106] On note dans la composition de l'invention une plus grande simplicité du mélange, avec moins d'ingrédients que dans les compositions témoins vulcanisées. Par
25 ailleurs, on peut noter que le remplacement système de vulcanisation classique par un système de réticulation poly-acide et imidazole, tel que prescrit pour l'invention permet d'obtenir un gain en hystérèse, tout en améliorant la rigidité du mélange, soit un décalage par rapport au compromis rigidité/hystérèse usuel de mélanges diéniques vulcanisés.

Tableau 2

	C1	C2	C3	C4
<i>MSA10 (MPa)</i>	4,3	5,1	7,3	8,3
<i>G* (MPa) à 23°C, 10Hz, 10%</i>	2,4	2,8	3,6	4,0
<i>G* (MPa) à 23°C, 10Hz, 50%</i>	1,8	2,1	2,6	2,8
<i>tand_{max} 23°C retour</i>	0,39	0,43	0,37	0,10

III.2. Exemple 2

[00107] Cet essai illustre également des compositions de caoutchouc qui peuvent être utilisées en particulier en bande roulement du pneumatique de l'invention. Ces compositions présentent une facilité de préparation et une simplicité supérieure à une composition de caoutchouc conventionnelle (vulcanisée au soufre), tout en améliorant également l'hystérèse des compositions par rapport aux compositions vulcanisées au soufre.

[00108] Pour cela, des compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, dont certaines conformes à l'invention (C7) et certaines non conformes (témoins C5 à C6) comme indiqué au tableau 3.

[00109] Les compositions C5 et C6 sont des compositions à base d'un élastomère porteur de fonctions époxydes mais majoritairement diénique, réticulées au soufre (conventionnel pour la cuisson des pneumatiques) ou avec le système de réticulation poly-acide/ imidazole mis en avant dans l'invention, tandis que la composition C7 est à base d'une matrice oléfinique époxydée réticulée par un poly-acide et un imidazole, selon l'invention.

Tableau 3

	C5	C6	C7
ENR25 (1)	100	100	
PEEPOX (2)			100
Silice (3)	45	45	60
Silane (4)	4,5	4,5	
6PPD (5)	3	3	
Poly-acide (6)		1,1	1,1
Imidazole (7)		1,7	1,7
Soufre	1,3		
Accélérateur (8)	1,56		
ZnO (9)	2,7		
Acide stéarique (10)	2,5		

(1) Caoutchouc Naturel Epoxydé, « ENR25 », de la société Guthrie Polymer ;

(2) PEEPOX: polyéthylène époxydé « Lotader AX8900 », de la société Arkema comprenant 8% de méthacrylate de glycidyle, 24% d'acrylate de méthyle et 68% d'éthylène ;

(3) Silice 160 MP, « Zeosil 1165MP » de la société Rhodia ;

(4) « Dynasilan Octeo », de la société Degussa ;

(5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;

(6) Acide dodécanedioïque, CAS 693-23-2, de la société Sigma-Aldrich ;

- (7) 1-benzyl-2-méthylimidazole, CAS = 13750-62-4 de la société Sigma-Aldrich ;
 (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (Santocure CBS de la société Flexsys) ;
 (9) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore) ;
 5 (10) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema).

[00110] Les propriétés des compositions C5 à C7 ont été mesurées comme indiqué précédemment et les résultats sont indiqués dans le tableau 4.

[00111] On note dans la composition de l'invention une plus grande simplicité du
 10 mélange, avec moins d'ingrédients que dans les compositions témoins vulcanisées. Par ailleurs, on peut noter que le remplacement système de vulcanisation classique par un système de réticulation poly-acide et imidazole conduit à une amélioration de l'hystérèse du mélange, accompagné d'une légère rigidification. Cette diminution d'hystérèse, accompagnée d'un gain en rigidité, est exacerbée dans le cas du remplacement de la
 15 matrice diénique époxydée par une matrice polyoléfinique époxydée, réticulée selon l'invention.

Tableau 4

	C5	C6	C7
<i>MSA50 (MPa)</i>	2,24	2,45	7,88
<i>G* (MPa) à 23°C, 10Hz, 10%</i>	2,0	2,5	3,3
<i>tand_{max} 23°C retour</i>	0,224	0,210	0,158

III.3. Exemple 3

20 **[00112]** Cet essai illustre que la composition C10 présente une efficacité de la réticulation supérieure à une composition de caoutchouc réticulée avec un autre système que celui de l'invention.

[00113] Pour cela, des compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué au tableau 5. Les compositions C8 à C10 sont des compositions réticulées soit
 25 conformément à l'invention par un poly-acide et un imidazole (C10), soit par un poly-acide seulement (C8), soit par un imidazole seulement (C9).

Tableau 5

	C8	C9	C10
<i>PEEPOX (1)</i>	100	100	100
<i>Poly-acide (2)</i>	3,8	3,8	
<i>Imidazole (3)</i>	5,7		5,7

(1) PEEPOX : polyéthylène époxydé « Lotader AX8840 », de la société Arkema, comprenant 92% de polyéthylène, et 8% de méthacrylate de glycidyle.

(2) Acide dodécanedioïque, CAS 693-23-2, de la société Sigma-Aldrich ;

(3) 1-benzyl-2-méthylimidazole, CAS = 13750-62-4 de la société Sigma-Aldrich.

5

[00114] Les propriétés des compositions C8 à C10 ont été mesurées comme indiqué précédemment et les résultats sont indiqués dans le tableau 6.

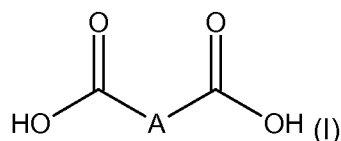
Tableau 6

	C8	C9	C10
<i>Couple max atteint (dN.m)</i>	7,4	5,3	8,2
<i>T50 (min)</i>	3,9	8,9	25,7
<i>T99 (min)</i>	40	45	120

10 **[00115]** On note que l'utilisation combinée du poly-acide et de l'imidazole permet d'atteindre une réticulation beaucoup plus rapide et efficace pour la composition C10 que pour les compositions témoins C8 et C9.

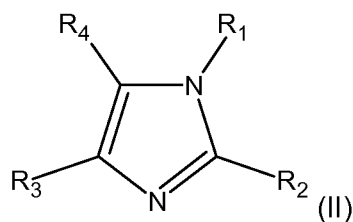
Revendications

1. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comme élastomère majoritaire,
5 au moins une charge renforçante, et un système de réticulation comprenant un poly-acide carboxylique de formule générale (I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement
10 interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

et un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
 - 15 - R_2 représente un groupement hydrocarboné,
 - R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné,
 - ou encore R_3 et R_4 forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.
- 20 2. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon la revendication 1 dans lequel A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, de préférence de 2 à 300 atomes de carbone.
3. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans lequel A représente un groupement divalent hydrocarboné
25 comportant de 2 à 100 atomes de carbone, de préférence de 2 à 50 atomes de carbone.

4. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel A représente un groupement divalent hydrocarboné comportant de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 5 à 50 atomes de carbone.
5. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel A représente un groupement divalent hydrocarboné comportant de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 10 à 40 atomes de carbone.
6. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel A est un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique.
7. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel A est un groupement divalent de type aliphatique, ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique.
8. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel A est un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé.
9. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel A est un groupement alkylène.
10. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel A est interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.
11. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel A est substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle.
12. Pneumatique comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques.
13. Pneumatique comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le radical A ne comporte pas d'autre fonction acide carboxylique.

14. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce.

15. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,4 à 30 pce.

16. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel,

- R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,

- R_2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupement qui peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,

- R_3 et R_4 représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être interrompus par des hétéroatomes et/ou substitués, ou encore R_3 et R_4 forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.

17. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans lequel R_1 représente un groupement choisis parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être substitués.

18. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel R_1 représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone éventuellement substitué et R_2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

19. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel R_1 représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone éventuellement substitué et R_2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 20. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une des revendications précédentes, dans lequel R_3 et R_4 représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone;
10 groupements qui peuvent éventuellement être substitués.

21. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel R_3 et R_4 représentent forment avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle phényle, cyclohexène, ou cyclopentène.

15 22. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'imidazole est compris dans un domaine allant de 0,5 à 4 équivalents molaires, et de préférence de 0,5 à 3 équivalents molaires, par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le poly-acide carboxylique de formule générale (I).

20 23. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux d'imidazole est compris dans un domaine allant de 0,5 à 2,5 équivalents molaires, et de préférence de 0,5 à 2 équivalents molaires, et de manière encore plus préférentielle de 0,5 à 1,5 équivalents molaires par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le poly-acide carboxylique de
25 formule générale (I).

24. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes comprend entre 50 et 95%, plus préférentiellement entre 65 et 85% d'oléfine (pourcentages molaires).

30 25. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes représente de 30 à 100 pce, préférentiellement de 50 à 100 pce, en coupage avec 0 à 70 pce, de préférence de 0 à 50 pce, d'un ou plusieurs élastomères non époxydés minoritaires.

26. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes, représente la totalité des 100 pce d'élastomère.

27. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque
5 des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.

28. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de charge renforçante est comprise entre 20 et 200 pce.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/060688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C1/00 C08K5/3445 C08L15/00
ADD. C08K5/092

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MYRIAM PIRE ET AL: "Imidazole-promoted acceleration of crosslinking in epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid blends", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB , vol. 52, no. 23 27 October 2011 (2011-10-27), pages 5243-5249, XP002698721, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2011.09.032 Retrieved from the Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111007853 [retrieved on 2011-09-22] page 5244 - page 5244; figures 1-10; table 1 ----- -/-	1-28



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

16 June 2014

Date of mailing of the international search report

25/06/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/060688

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WUNPEN CHONKAEW ET AL: "Mechanical and tribological properties of epoxy modified by liquid carboxyl terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) rubber", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, WILEY, US, vol. 125, no. 1, 5 July 2012 (2012-07-05), pages 361-369, XP002699193, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.35580 [retrieved on 2011-12-19] the whole document -----	1-28
A	MYRIAM PIRE ET AL: "Epoxydized natural rubber/dicarboxylic acid self-vulcanized blends", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 51, no. 25, 26 November 2010 (2010-11-26), pages 5903-5909, XP002698722, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.023 [retrieved on 2010-10-20] the whole document -----	1-28
A	EP 1 918 307 A2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 7 May 2008 (2008-05-07) the whole document -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/060688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1918307	A2	07-05-2008	EP 1918307 A2	07-05-2008
			US 2008103287 A1	01-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/060688

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B60C1/00 C08K5/3445 C08L15/00
ADD. C08K5/092

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MYRIAM PIRE ET AL: "Imidazole-promoted acceleration of crosslinking in epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid blends", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB , vol. 52, no. 23 27 octobre 2011 (2011-10-27), pages 5243-5249, XP002698721, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2011.09.032 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111007853 [extrait le 2011-09-22] page 5244 - page 5244; figures 1-10; tableau 1 ----- -/--	1-28

☒ 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

16 juin 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/06/2014

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

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

Fonctionnaire autorisé

Höfler, Thomas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2014/060688

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WUNPEN CHONKAEW ET AL: "Mechanical and tribological properties of epoxy modified by liquid carboxyl terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) rubber", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, WILEY, US, vol. 125, no. 1, 5 juillet 2012 (2012-07-05), pages 361-369, XP002699193, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.35580 [extrait le 2011-12-19] le document en entier -----	1-28
A	MYRIAM PIRE ET AL: "Epoxydized natural rubber/dicarboxylic acid self-vulcanized blends", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 51, no. 25, 26 novembre 2010 (2010-11-26), pages 5903-5909, XP002698722, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.023 [extrait le 2010-10-20] le document en entier -----	1-28
A	EP 1 918 307 A2 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 7 mai 2008 (2008-05-07) le document en entier -----	1-28

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2014/060688

EP 1918307	A2	07-05-2008	EP	1918307	A2	07-05-2008
			US	2008103287	A1	01-05-2008