

(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
04 janvier 2018 (04.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/002538 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 9/00 (2006.01) *C08L 9/04* (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01) *C08L 9/06* (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/051749

(22) Date de dépôt international :

29 juin 2017 (29.06.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

16/56142 30 juin 2016 (30.06.2016) FR

(71) **Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) **Inventeurs : LANDREAU, Emmanuel** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **LAUBRY, Philippe** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) **Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas** ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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:

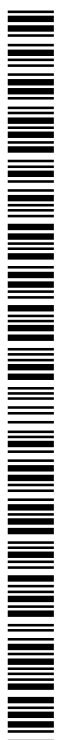
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title:** RUBBER COMPOSITION COMPRISING AN EPOXIDE RESIN AND A SPECIFIC AMINE HARDENER

(54) **Titre :** COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RÉSINE EPOXYDE ET UN DURCISSEUR AMINE SPÉCIFIQUE

(57) **Abstract:** The invention concerns a rubber composition having an improved processability/rigidity compromise, said composition being made from at least a diene elastomer, a reinforcing filler, a crosslinking system, between 1 and 30 parts per hundred parts of rubber (phr) of an epoxide resin and between 1 and 15 phr of a specific amine hardener comprising, in particular, at least two primary amine functions situated on at least one six-atom aromatic ring system and at least two identical or different radicals Ri, chosen from the group constituted by the C1-C6 linear or branched alkyl radicals, the halogens, and the ethers, the tertiary amines, the thioethers, the ketones, the esters and the amides, substituted by C1-C6 linear or branched alkyl radicals, said ring system not comprising a hydrogen atom situated in the ortho position relative to the primary amine functions.

(57) **Abstrégé :** L'invention concerne une composition de caoutchouc présentant un compromis processabilité / rigidité amélioré, ladite composition étant à base d'au moins, un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de réticulation, entre 1 et 30 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, d'une résine époxyde et entre 1 et 15 pce d'un durcisseur aminé spécifique comprenant notamment au moins deux fonctions amines primaires situées sur au moins un cycle aromatique à six atomes et au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, ledit cycle ne comprenant pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amine primaires.



WO 2018/002538 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RESINE EPOXYDE ET UN DURCISSEUR AMINE SPECIFIQUE

La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc destinées notamment
5 à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en
particulier des compositions de caoutchouc présentant une rigidité élevée.

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

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

Les résines renforçantes classiquement utilisées pour augmenter la rigidité des
compositions sont des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de
20 méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont
bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés
aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante
tridimensionnelle qui vient se superposer, s'interpénétrer avec le réseau charge
renforçante/élastomère d'une part, avec le réseau élastomère/soufre d'autre part (si
25 l'agent de réticulation est le soufre). A l'accepteur de méthylène précédemment décrit
est associé un agent durcisseur, apte à le réticuler ou durcir, encore appelé
communément « donneur de méthylène ». La réticulation de la résine est alors
provoquée lors de la cuisson de la matrice de caoutchouc, par formation de ponts
méthylène entre les carbones en positions ortho et para des noyaux phénoliques de la
30 résine et le donneur de méthylène, créant ainsi un réseau de résine tridimensionnel.

Classiquement, l'accepteur de méthylène est une résine phénolique. Des résines
phénoliques novolaques, ont déjà été décrites dans des compositions de caoutchouc,

notamment destinées à des pneumatiques ou des bandes de roulement de pneumatiques, pour des applications aussi variées qu'adhésion ou renforcement : on se reportera par exemple au brevet EP 0 649 446. Par ailleurs, les donneurs de méthylène classiquement utilisés sont de l'hexa-méthylènetétramine (en abrégé HMT), ou
5 l'hexaméthoxyméthylmélamine (en abrégé HMMM ou H3M), ou l'hexaéthoxyméthylmélamine.

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

A cet effet, des compositions alternatives aux compositions comprenant le couple résine
15 formo-phénolique accepteur de méthylène avec un durcisseur HMT ou H3M donneur de méthylène classiques ont été développées. A titre d'exemple, la demande WO 2011/045342 décrit des compositions comprenant une couple résine époxyde avec un durcisseur aminé. Ces compositions, outre l'avantage de s'affranchir de la formation de formaldéhyde, présentent après réticulation des rigidités supérieures aux
20 compositions conventionnelles tout en conservant une résistance au roulement acceptable. Toutefois, il est toujours souhaitable d'améliorer les propriétés à cru de ces compositions, notamment leur processabilité, de manière à faciliter la production de ces compositions et ainsi réduire les coûts globaux de production, tout en maintenant un bon niveau de rigidité.

25

Exposé de l'invention

De manière inattendue, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches que le choix d'un durcisseur aminé particulier avec une résine époxyde permet d'améliorer la processabilité des compositions de caoutchouc avant cuisson (à cru), notamment le
30 temps de grillage ou la viscosité de ces compositions, par rapport aux compositions utilisées à ce jour. Ainsi, les compositions conformes à la présente invention présentent un compromis processabilité / rigidité bien supérieur à celui des compositions connues.

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

- un élastomère diénique ;
- une charge renforçante ;
- 5 - un système de réticulation ;
- entre 1 et 30 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, d'une résine époxyde ;
- entre 1 et 15 pce d'un durcisseur aminé comprenant au moins deux fonctions amines primaires situées sur au moins un cycle aromatique à six atomes, ledit au
- 10 moins un cycle aromatique à six atomes comportant :
 - au moins une fonction amine primaire, et
 - au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les
 - 15 esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6,
- de telle sorte que l'au moins un cycle aromatique à six atomes ne comprenne pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amines primaires,
- 20 ledit durcisseur aminé comprenant au moins une deuxième fonction amine primaire située sur ledit au moins un cycle aromatique à six atomes ou sur un éventuel second cycle aromatique à six atomes dudit durcisseur aminé.

L'invention a également pour objet des articles en caoutchouc finis ou semi-finis pour

25 pneumatiques et des pneumatiques comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention, ainsi qu'un procédé de préparation de la composition selon l'invention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la

30 description et des exemples de réalisation qui suivent.

Définitions

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

5

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

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

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux,
20 au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors qu'après cuisson le soufre n'est plus détectable car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts
25 soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).

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
30 parmi les composés du même type, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au

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

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

10 Matrice élastomérique

La composition du pneumatique de l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

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

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

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

- 5 (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- 10 (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 15 (d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre
20 avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-
25 diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le
30 divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute

microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

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

30

Selon un mode de réalisation préférentiel particulier, l'élastomère diénique est un élastomère majoritairement isoprénique. Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un

élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc
5 butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

L'élastomère diénique est de préférence choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. Parmi ces
10 polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis 1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. De préférence encore, l'élastomère diénique est du caoutchouc naturel.

Préférentiellement le taux d'élastomère diénique, de préférence d'élastomère
15 isoprénique, de préférence le caoutchouc naturel, est de 50 à 100 pce, plus préférentiellement de 60 à 100 pce, de manière plus préférentielle de 70 à 100 pce, plus préférentiellement encore de 80 à 100 pce et de manière très préférentielle de 90 à 100 pce. En particulier le taux d'élastomère diénique, de préférence d'élastomère isoprénique, de préférence encore de caoutchouc naturel, est très préférentiellement de
20 100 pce.

Qu'elles contiennent un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, les compositions de l'invention peuvent être utilisées en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des
25 polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

Charge renforçante

La composition du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de
30 caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, une charge organique autre que le noir de carbone, une charge inorganique ou le mélange d'au moins deux de ces

- charges. Préférentiellement, la charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, une charge inorganique renforçante, de préférence de la silice, ou un mélange de noir de carbone et de charge inorganique renforçante, de préférence de la silice. Plus préférentiellement encore la charge renforçante comprend majoritairement, voire
5 exclusivement, du noir de carbone, en particulier dans le cas où la composition est utilisée dans une couche interne. La charge renforçante peut également comprendre majoritairement une charge inorganique renforçante, en particulier dans le cas où la composition est utilisée dans une bande de roulement.
- 10 Une telle charge renforçante consiste typiquement en des particules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.
- 15 Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339,
20 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. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724
25 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

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

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. En d'autres termes, sans agent de couplage, la charge inorganique ne permet pas de renforcer, ou pas suffisamment, la composition et n'est par conséquent pas comprise dans la définition de « charge inorganique renforçante ».

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 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$. 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, en ce qui concerne la silice, 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: 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 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).

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

5

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, 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
10 particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

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
15 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.

20 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.

25

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

30

La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 12 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage

représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 12 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 4 à 8 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

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

Résine époxyde

La composition selon l'invention comprend entre 1 et 30 pce d'une résine époxyde.

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

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

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

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

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

15 Durcisseur aminé

La résine époxyde de la composition de l'invention est associée à un durcisseur aminé particulier qui permet la réticulation de la résine.

Selon l'invention, le durcisseur aminé comprend au moins deux fonctions amines
20 primaires situées sur au moins (c'est-à-dire un ou plusieurs) un cycle aromatique à six atomes, ledit au moins un cycle aromatique à six atomes comportant :

- au moins une fonction amine primaire, et
 - au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes,
25 et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, de telle sorte que l'au moins un cycle aromatique à six atomes ne comprenne pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amines primaires,
- 30 ledit durcisseur aminé comprenant au moins une deuxième fonction amine primaire située sur ledit au moins un cycle aromatique à six atomes ou sur un éventuel second cycle aromatique à six atomes dudit durcisseur aminé.

En d'autres termes, le durcisseur aminé comprend un ou plusieurs cycles aromatiques à six atomes et au moins deux fonctions amines primaires situées sur un seul ou réparties sur plusieurs de ces cycles aromatiques à six atomes.

- 5 De manière bien connue de l'homme du métier, on entend par fonction amine primaire une fonction aminée dans laquelle l'atome d'azote est lié à deux atomes d'hydrogène.

De préférence, le durcisseur aminé comprend de 1 à 3, de préférence encore 1 ou 2 cycles aromatiques à six atomes.

10

De préférence, le durcisseur aminé comprend de 2 à 4, de préférence encore 2 fonctions amines primaires situées sur au moins cycle aromatique à six atome du durcisseur aminé.

- 15 Parmi les halogènes susceptibles de constituer les radicaux Ri, on peut citer les atomes de fluor, de chlore, de brome ou d'iode. De préférence, les halogènes sont choisis dans le groupe constitué par les atomes de chlore et de brome, de préférence encore les halogènes sont des atomes de chlore.

- 20 Selon un premier mode de réalisation de la présente invention, le durcisseur aminé peut comprendre un cycle aromatique à six atomes comportant :

- au moins deux fonctions amines primaire, et
 - au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6,
- 25 de sorte que ledit cycle ne comprenne pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amines primaires.

- 30 Selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention, le durcisseur aminé peut également comprendre au moins deux cycles aromatiques à six atomes, identiques ou différents, lesdits cycles comportant chacun :

- au moins une fonction amine primaire, et

- au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6,
- 5 de telle sorte que lesdits cycles ne comprennent pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amines primaires.

Selon un autre mode de réalisation, le durcisseur aminé peut également comprendre plusieurs cycles aromatiques à six atomes et au moins deux fonctions amines primaires

10 situés uniquement sur l'un des cycles aromatiques.

Lorsque le durcisseur aminé comprend plusieurs (c'est-à-dire au moins deux) cycles aromatiques à six atomes, ces cycles peuvent être identiques ou différents. Ils peuvent par exemple différer les uns des autres par la nature des atomes constituant lesdits

15 cycles et/ou par le nombre de fonctions amines primaires situées sur lesdits cycles et/ou par la nature et/ou le nombre des radicaux Ri disposés sur lesdits cycles et/ou par la position des fonctions amines primaires et radicaux Ri sur lesdits cycles. De préférence, lorsque le durcisseur aminé comprend plusieurs cycles aromatiques à six atomes, ces cycles sont identiques.

20

Comme indiqué ci-dessus, le durcisseur aminé comprend au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles

25 linéaires ou ramifiés en C1-C6. Dans l'expression « les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 », l'homme du métier comprend bien que les termes « substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 » se rapportent à chacun des éthers, amines tertiaires, thio-éthers, cétones, esters et amides.

30

Quel que soit le mode de réalisation de la présente invention, le durcisseur aminé comprend préférentiellement au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6,

les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6. De préférence encore le durcisseur aminé comprend au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes,
5 et les thio-éthers substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.

Quel que soit le mode de réalisation de la présente invention, les radicaux Ri, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6. En d'autres termes, tous les radicaux Ri du durcisseur aminé
10 peuvent être des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 étant de préférence choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle et propyle.

Quel que soit le mode de réalisation de la présente invention, l'au moins un cycle
15 aromatique à six atomes du durcisseur aminé peut comprendre au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires et les thio-éthers, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, et au moins un radical Ri choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.

20

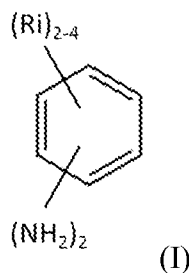
Quel que soit le mode de réalisation de la présente invention, qu'il s'agisse des radicaux Ri, ou des radicaux des éthers, amines tertiaires, thio-éthers, cétones, esters ou amides, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 peuvent être choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, isobutyle et butyle. De
25 préférence, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle et propyle. De préférence encore, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle et éthyle.

30 Quel que soit le mode de réalisation de la présente invention, les atomes des cycles aromatiques à du durcisseur aminé peuvent être des atomes de carbone, et éventuellement comprendre des atomes d'azote. De préférence, tous les atomes des cycles aromatiques du durcisseur aminé sont des atomes de carbone. En d'autres termes,

les cycles aromatiques à six atomes du durcisseur aminé sont préférentiellement des cycles aromatiques à six atomes de carbone.

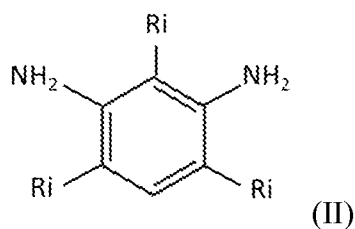
Dans les formules (I) à (V) présentées ci-après, il est rappelé que les radicaux Ri
5 peuvent être identiques ou différents.

Selon le premier mode de réalisation de la présente invention, le durcisseur aminé peut répondre à la formule (I) :

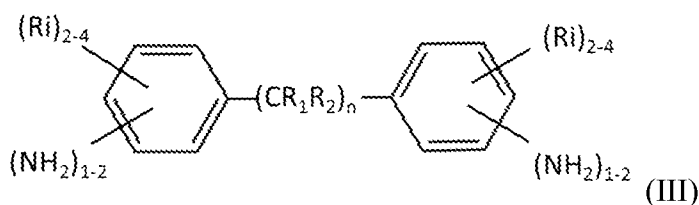


10

De préférence, selon ce mode de réalisation, le durcisseur aminé répond à la formule (II) :



15 Selon le deuxième mode de réalisation de la présente invention, le durcisseur aminé peut également répondre à la formule (III) :

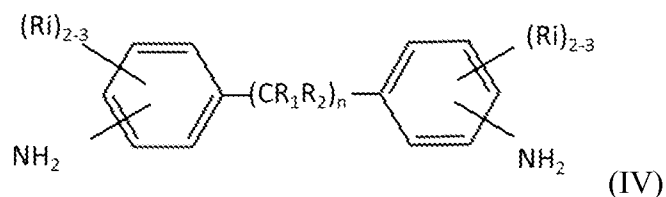


dans laquelle

n représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 3,

20 R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène et un groupement méthyle, éthyle, isobutyle ou benzyle, de préférence R1 et R2 représentent tous les deux un atome d'hydrogène.

De préférence, selon ce mode de réalisation, le durcisseur aminé répond à la formule (IV) :



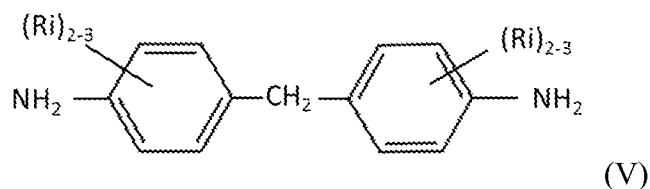
5 dans laquelle

n représente 1 ou 2, de préférence 1,

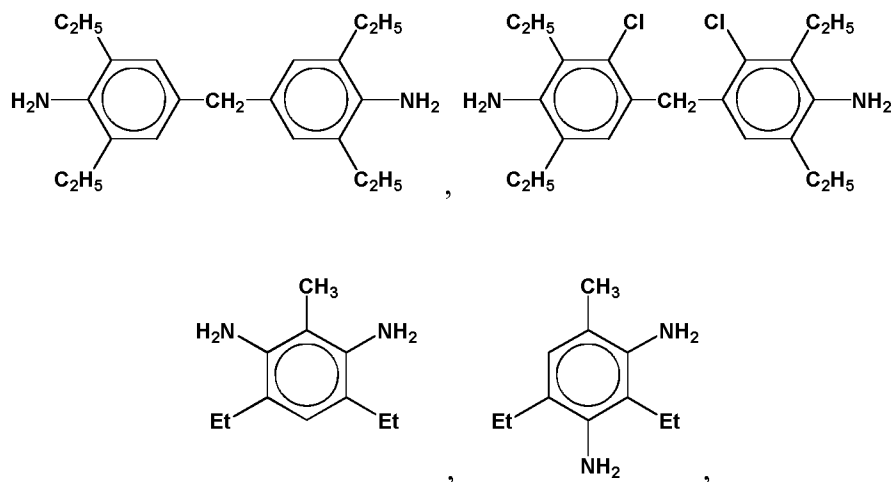
R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle, isobutyle ou benzyle, de préférence R1 et R2 représentent tous les deux un atome d'hydrogène.

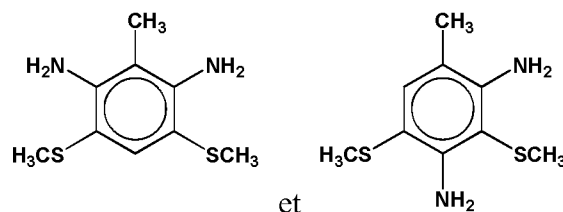
10

De préférence encore, selon ce mode de réalisation, le durcisseur aminé répond à la formule (V) :



15 Très préférentiellement, selon l'invention, le durcisseur aminé est choisi dans le groupe constitué par les composés ci-dessous et les mélanges de ces composés :





A titre d'exemple de durcisseurs aminés disponibles dans le commerce et utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer par exemple l'« Ethacure 100 » ou l'« Ethacure 300 de la société Albemarle, le « Lonzacure DETDA », le « Lonzacure MDEA » ou le « Lonzacure MCDEA » de la société Lonza.

La quantité de durcisseur aminé est comprise entre 1 et 15 pce. En dessous du minimum indiqué, l'effet technique visé s'est révélé insuffisant, alors qu'au-delà du maximum 10 indiqué, on s'expose à des risques de pénalisation de la mise en œuvre à l'état cru des compositions. Avantageusement, le taux de durcisseur aminé est compris dans un domaine allant de 5 à 10 pce, de préférence de 2 à 8 pce.

Additifs divers

15 Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également comporter tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, agents plastifiants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de 20 donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

Ces compositions peuvent également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou 25 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 que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou 30 tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

Lorsque la composition selon l'invention est une composition de couche interne de pneumatique, elle est avantageusement dépourvue d'agent anti-oxydant.

- 5 Lorsque la composition selon l'invention est une composition de couche interne de pneumatique, elle peut être dépourvue d'agent plastifiant ou en contenir moins de 5 pce, de préférence moins de 1 pce. De manière alternative et selon un mode de réalisation également préférentiel, la composition du pneumatique selon l'invention comporte en
- 10 outre un agent plastifiant. 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.

- Par ailleurs, la composition du pneumatique selon l'invention peut comprendre un sel de cobalt, en particulier dans le cas où elle est utilisée dans une couche interne. La
- 15 Demanderesse a en outre constaté de manière surprenante que les durcisseurs aminés comprend au moins un cycle aromatique à six atomes comportant au moins un radical Ri choisi dans le groupe constitué par les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, sont particulièrement efficaces dans des compositions
- 20 comprenant un sel de cobalt. Ainsi, de préférence, la composition selon l'invention comprend un sel de cobalt et un durcisseur aminé comportant au moins un radical Ri choisi dans le groupe constitué par les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6. Le sel de cobalt peut être choisi, par exemple, dans le
- 25 groupe constitué par les abiétates, les acétylacétonates, les tallates, les naphténates, les résinâtes et les mélanges de ces composés. Le taux en sel de cobalt peut être par exemple, compris entre 0,1 et 6 pce, par exemple entre 0,3 et 4 pce, par exemple entre 0,5 et 2,5 pce.

- 30 Avantageusement, la composition selon l'invention comprend un système de réticulation. Le système de réticulation est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de

la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 10,0 pce, celui de l'accélérateur primaire
5 est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des
10 accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-
15 butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

Pneumatiques

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

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

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du
30 pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones
5 extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

10

La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes et à la bande de roulement des pneumatiques.

15

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 rigide dans au moins une partie du pneumatique.

20

Aussi, dans le pneumatique selon la présente invention la composition selon l'invention peut être présente dans au moins une couche choisie parmi une couche interne et la bande de roulement. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-tringle,
25 les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

30

L'invention concerne les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques précédemment décrits, les articles en caoutchouc, tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions utilisées dans les bandes de roulement 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
5 malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de
10 réticulation.

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

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

Entre 1 et 30 pce de la résine époxyde et entre 1 et 15 pce du durcisseur aminé peuvent
25 être introduits, indépendamment l'un de l'autre, soit durant la phase non-productive (a), soit durant la phase productive (c). De préférence, la résine époxyde est introduite lors de la phase non productive (a) et le durcisseur lors de la phase productive (c).

A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape
30 thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (un élastomère diénique, charge renforçante, et éventuellement entre 1 et 20 pce d'une résine époxyde et entre 1 et 15 pce d'un durcisseur aminé), puis dans un

deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

5

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

10

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

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 d'un pneumatique.

20

EXEMPLES

I. Mesures et tests utilisés

I.1 Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C ou 115°C, conformément à la norme française NF T 43-005. L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'une grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de

30

l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au-dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

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

I.2 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=O, 83 Newton.mètre).

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

I.3 Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques $G^*(2\%)$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 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 ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique G^* . Pour le cycle retour, on indique le module complexe de cisaillement dynamique $G^*(2\%)$ à 2% de déformation, à 40°C.

On rappelle que la valeur de $G^*(2\%)$ retour à 40°C est représentative de la rigidité du matériau : plus $G^*(2\%)$ à 40°C est élevé, plus le matériau est rigide.

II. Préparation des compositions

- 5 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60 °C, successivement, l'élastomère diénique, la charge renforçante, entre 1 et 30 pce de la résine époxyde, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail
- 10 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, un accélérateur type sulfénamide et entre 1 et 15 pce du durcisseur aminé, sur un
- 15 mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

- 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
- 20 propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

III. Essais de compositions de caoutchouc

- Onze compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, sept conformes à l'invention (notées ci-après C.5 à C.11) et quatre non conformes
- 25 (composition témoin notée ci-après C.1 à C.4). Leurs formulations (en pce) et leurs propriétés ont été résumées dans le tableau 1 ci-après.

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

30

Les compositions C.2 à C.11 contiennent une résine époxyde (deux résines différentes ont été testées) et un durcisseur polyaminé en remplacement du couple résine formo-phénolique / durcisseur(s) HMT contenu dans la composition témoin conventionnelle

C.1. Les compositions C.5 à C.11 conformes à la présente invention contiennent des durcisseurs aminés, différents des durcisseurs aminés des compositions témoin C.2 à C.4.

- 5 Les résultats en base du temps de grillage et de G*(2%) sont présentés 100 par rapport à la composition témoin C.1. Les résultats de plasticité Mooney sont présentés en valeur absolue.

Tableau 1

Constituant	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7	C.8	C.9	C.10	C.11
NR (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone (2)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ZnO (3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
6PPD (4)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Acide stéarique (5)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Soufre	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
CBS (6)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Résine formoph. (7)	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMT (8)	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Résine époxyde (9)	-	12	-	12	12	12	16	-	12	-	12
Résine époxyde (10)	-	-	12	-	-	-	-	12	-	12	-
Durcisseur témoin (11)	-	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Durcisseur témoin (12)	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-
Durcisseur (13)	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
Durcisseur (14)	-	-	-	-	-	4	4	4	-	-	-
Durcisseur (15)	-	-	-	-	-	-	-	-	4	4	-
Durcisseur (16)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Temps de grillage	100	51	87	145	270	177	159	209	125	97	152
Plasticité Mooney (UM)	46	77	79	62	47	39	26	38	31	39	38
G*(2%) retour à 40°C	100	109	103	101	116	102	104	102	98	101	86

- 10 (1) Caoutchouc Naturel ;
 (2) Noir de carbone N326 (dénomination selon la norme ASTM D-1765)
 (3) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)
 (4) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)
 (5) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)
 15 (6) N-cyclohexyl-benzothiazyl sulphénamide(Santocure CBS de la société Flexsys)
 (7) Résine formophénolique novolac (« Peracit 4536K » de la société Perstorp)
 (8) Hexaméthylènetétramine (de la société Degussa)

- (9) Résine époxyde (« DEN 439 » de la société Uniqema)
- (10) Résine époxyde (« Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether » de la société Sigma-Aldrich)
- (11) 1,3bis(aminométhyl)cyclohexane (de la société Sigma-Aldrich)
- 5 (12) metaphenylene diamine de la société Sigma-Aldrich
- (13) « Lonzacure DETDA » de la société Lonza
- (14) « Ethacure 300 » de la société Albemarle
- (15) « Lonzacure MDEA » de la société Lonza
- 10 (16) « Lonzacure MCDEA » de la société Lonza

On note que l'utilisation d'une résine époxyde et un durcisseur polyaminé dans les compositions C.5 à C.11 conformes à la présente invention permet d'obtenir une plasticité Mooney amélioré par rapport au couple résine formo-phénolique / durcisseur(s) HMT de la composition témoin C.1, mais aussi par rapport au couple

15 résine époxyde / durcisseur polyaminé des compositions témoins C.2 à C.4. Par ailleurs, les compositions conformes à la présente invention permettent en outre d'obtenir un temps de grillage amélioré ou au moins équivalent à celui de la composition témoin C.1, tout en conservant une rigidité équivalente à celle des compositions témoins C.1 à C.4.

20 En résumé, les résultats de ces essais démontrent que l'emploi d'une résine époxyde et d'un durcisseur polyaminé particulier dans les compositions de l'invention, permet d'obtenir des compositions de caoutchouc dont le compromis processabilité / rigidité est bien supérieur à celui d'une composition conventionnelle, ou de compositions comprenant d'autres durcisseurs aminés, non conforme à la présente invention.

25

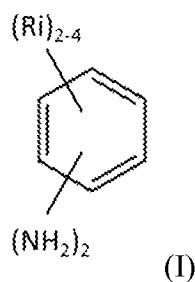
Cet essai illustre des compositions de caoutchouc qui peuvent être utilisées en particulier dans des mélanges internes tels les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement, notamment dans les nappes carcasses, les nappes sommet, les

30 bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement, zones nécessitant une forte rigidité à basse déformation.

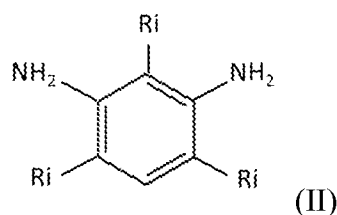
REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- un élastomère diénique ;
 - une charge renforçante ;
 - un système de réticulation ;
 - entre 1 et 30 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce, d'une résine époxyde ;
 - entre 1 et 15 pce d'un durcisseur aminé comprenant au moins deux fonctions amines primaires situées sur au moins un cycle aromatique à six atomes, ledit au moins un cycle aromatique à six atomes comportant :
 - o au moins une fonction amine primaire, et
 - o au moins deux radicaux R_i , identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6,de telle sorte que l'au moins un cycle aromatique à six atomes ne comprenne pas d'atome d'hydrogène situé en position ortho par rapport aux fonctions amines primaires,
- ledit durcisseur aminé comprenant au moins une deuxième fonction amine primaire située sur ledit au moins un cycle aromatique à six atomes ou sur un éventuel second cycle aromatique à six atomes dudit durcisseur aminé.
2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle les radicaux R_i , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires et les thio-éthers, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.
3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les radicaux R_i , identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.

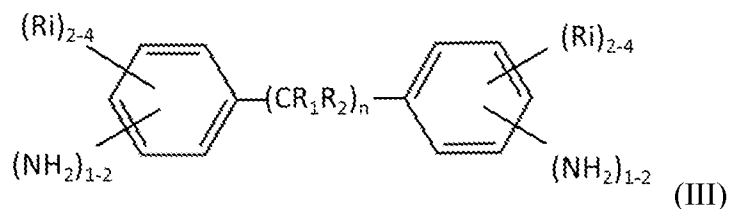
4. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'au moins un cycle aromatique à six atomes du durcisseur aminé comprend au moins deux radicaux Ri, identiques ou différents, choisis dans le groupe constitué par les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires et les thio-éthers, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6, et au moins un radical Ri choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 sont choisis dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, isobutyle et butyle, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux méthyle et éthyle.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'au moins un cycle aromatique à six atomes est un cycle aromatique à six atomes de carbone.
7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le durcisseur aminé répond à la formule (I) :



8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le durcisseur aminé répond à la formule (II) :



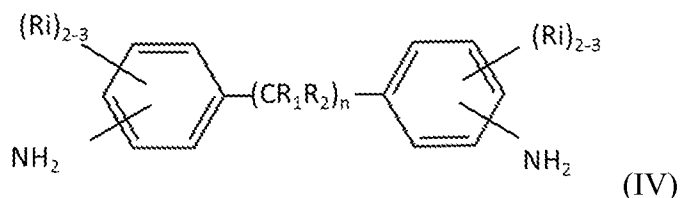
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le durcisseur aminé répond à la formule (III) :



dans laquelle

- 5 n représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 3,
R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène et un groupement méthyle, éthyle, isobutyle ou benzyle, de préférence R1 et R2 représentent tous les deux un atome d'hydrogène.

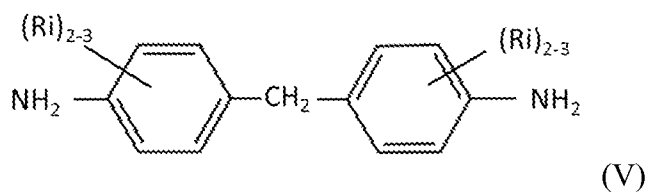
- 10 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou 9, dans laquelle le durcisseur aminé répond à la formule (IV) :



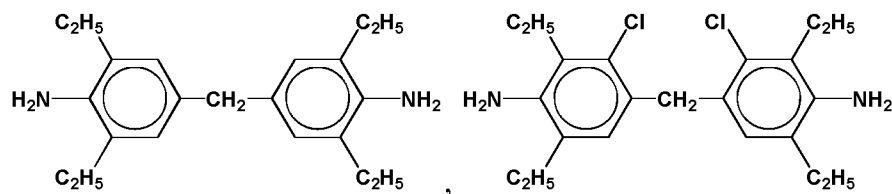
dans laquelle

- n représente 1 ou 2, de préférence 1,
15 R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle, isobutyle ou benzyle, de préférence R1 et R2 représentent tous les deux un atome d'hydrogène.

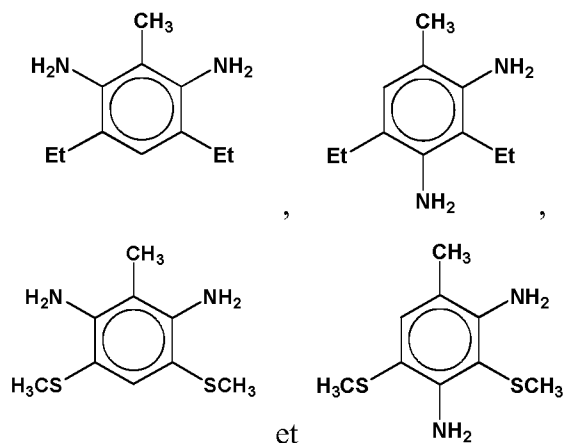
- 20 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le durcisseur aminé répond à la formule (V) :



12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le durcisseur aminé est choisi dans le groupe constitué par les composés ci-dessous et les mélanges de ces composés :



5



13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le taux de durcisseur aminé est compris dans un domaine allant de 5 à 10 pce, de préférence de 2 à 8 pce.
14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la résine époxyde est choisie parmi les résines époxydes aromatiques, époxydes alicycliques et époxydes aliphatiques.
15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la résine époxyde est choisie dans le groupe constitué par le 2,2 bis[4-(glycidyloxy) phényl] propane, le poly[o-crésylglycidyl éther]-co-formaldéhyde, le poly[phénylglycidyl éther]-co-formaldéhyde, poly[(phénylglycidyl éther)-co(hydroxybenzaldehyde glycidyl éther)] et le mélanges de ces composés.

16. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle le taux de résine époxyde est compris entre 10 et 25 pce, de préférence entre 15 et 20 pce.
- 5 17. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la quantité de charge renforçante est comprise entre 20 et 200 pce, de préférence entre 30 et 150 pce.
- 10 18. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un mélange de noir de carbone et de charge inorganique renforçante, de préférence la charge renforçante comporte majoritairement du noir de carbone.
- 15 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 20 20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, comprenant en outre entre 0,1 et 6 pce de sel de cobalt.
- 25 21. Composition de caoutchouc selon la revendication 20, dans laquelle le durcisseur aminé comporte au moins un radical Ri choisi dans le groupe constitué par les halogènes, et les éthers, les amines tertiaires, les thio-éthers, les cétones, les esters et les amides, substitués par des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6.
22. Article de caoutchouc finis ou semi-finis comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.
- 30 23. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

24. Pneumatique selon la revendication 23, dans lequel la composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 est présente dans au moins une couche choisie parmi la bande de roulement et une couche interne.
- 5 25. Pneumatique selon la revendication 24, dans lequel la couche interne est choisie dans le groupe constitué les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes.
- 10 26. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comportant les étapes suivantes :
- a) incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), une charge renforçante en malaxant thermomécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- 15 b) refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- c) incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
- d) malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C, caractérisé en ce qu'entre 1 et 30 pce d'une résine époxyde et entre 1 et 15 pce d'un
- 20 durcisseur aminé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12 sont incorporés, indépendamment l'un de l'autre, durant l'étape (a) ou (c).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L9/00 B60C1/00 C08K5/18 C08L9/04 C08L9/06 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) C08L B60C C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/016346 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 January 2014 (2014-01-30) paragraphs [0010], [0013], [0015], [0023], [0036]; claims 1-29 -----	1-26
☐ 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
19 September 2017		12/10/2017
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
		Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014016346 A1	30-01-2014	CN 104487503 A	01-04-2015
		EP 2877526 A1	03-06-2015
		FR 2993892 A1	31-01-2014
		JP 2015528845 A	01-10-2015
		US 2015183983 A1	02-07-2015
		WO 2014016346 A1	30-01-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051749

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L9/00 B60C1/00 C08K5/18 C08L9/04 C08L9/06 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) C08L B60C C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/016346 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 janvier 2014 (2014-01-30) alinéas [0010], [0013], [0015], [0023], [0036]; revendications 1-29 -----	1-26
☐ 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 19 septembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/10/2017
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 Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051749

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014016346 A1	30-01-2014	CN 104487503 A	01-04-2015
		EP 2877526 A1	03-06-2015
		FR 2993892 A1	31-01-2014
		JP 2015528845 A	01-10-2015
		US 2015183983 A1	02-07-2015
		WO 2014016346 A1	30-01-2014
