

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : 3 149 013

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 23 05213

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 L 23/22 (2023.01), C 08 L 23/28, 7/00, C 08 K 3/04, 3/34, 5/378, B 60 C 1/00

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.05.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.11.24 Bulletin 24/48.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR.

⑦2 Inventeur(s) : EL-OTMANI Karim.

⑦3 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions.

⑦4 Mandataire(s) : MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN.

⑤4 Composition de caoutchouc.

⑤7 L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc butyle;
- une charge comprenant au moins une charge renforçante et une charge non renforçante; et
- un système de réticulation;

dans laquelle le système de réticulation comprend de 0,1 pce à 8 pce d'un donneur de soufre comprenant du disulfure de N,N'-caprolactame; et

dans laquelle le système de réticulation ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble, ou comprend moins de 0,6 pce de soufre soluble, de soufre insoluble ou d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble.

Cette composition est particulièrement adaptée à la fabrication de la gomme intérieure pour les pneus.

FR 3 149 013 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de caoutchouc

Domaine technique

[0001] Le domaine de l'invention est celui des compositions de caoutchouc pour produits en caoutchouc, en particulier des compositions de caoutchouc comprenant du caoutchouc butyle.

Technique antérieure

[0002] Dans le domaine de fabrication des compositions de caoutchouc, l'homme du métier sait qu'il est important de permettre une réticulation des compositions de caoutchouc dans des temps industriellement acceptables, tout en préservant un délai minimum de sécurité (" temps de grillage ") au cours duquel les compositions peuvent être mises en forme sans risque de réticulation prématurée (" grillage ").

[0003] Un objectif constant des fabricants de produits en caoutchouc est de garantir un temps de grillage suffisant tout en maintenant le temps de réticulation. Il s'avère que de trouver un bon équilibre entre ces deux propriétés n'est pas aisé car l'amélioration du temps de grillage entraîne souvent l'augmentation du temps de réticulation.

[0004] Dans cette recherche, le document de brevet JP2004-018682A1 a proposé par le passé d'associer à un élastomère diénique, la combinaison d'un sel de cobalt d'un acide carboxylique aliphatique ou alicyclique et d'un carboxylate aromatique. Il a ainsi été fait le constat que lorsqu'un sel de cobalt d'acide carboxylique aliphatique et un benzoate sont utilisés en combinaison avec un élastomère diénique, le temps de grillage est prolongé alors que le temps de vulcanisation est raccourci.

[0005] Les fabricants d'articles de caoutchouc cherchent toujours des solutions pour améliorer les propriétés de cuisson de leurs compositions de caoutchouc ou de décaler leur équilibre. Donc, il existe toujours un besoin de disposer de compositions de caoutchouc qui présentent un temps de grillage amélioré tout en maintenant le temps de réticulation dans une fourchette industriellement acceptable.

Exposé de l'invention

[0006] Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a trouvé une composition de caoutchouc qui permet de répondre à ce besoin. Tout particulièrement, la Demanderesse a trouvé une composition de caoutchouc qui présente un temps de grillage significativement plus long tout en maintenant un temps de réticulation acceptable sur le plan de la productivité industrielle par rapport à une composition de caoutchouc témoin.

[0007] Ainsi, un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc à base d'au moins :

[0008] - une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc butyle ;

- [0009] - une charge comprenant au moins une charge renforçante et une charge non renforçante ; et
- [0010] - un système de réticulation comprenant un donneur de soufre comprenant disulfure de N,N'-caprolactame ; et
- [0011] dans laquelle le système de réticulation ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble, ou comprend moins de 0,6 pce de soufre soluble, de soufre insoluble ou d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble.
- [0012] Un autre objet de l'invention est un produit fini ou semi-fini de caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Résumé de l'invention

- [0013] L'invention, décrite plus en détails ci-après, a pour objet au moins l'une des réalisations énumérées aux points suivants :
- [0014] 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc butyle ;
 - une charge comprenant au moins une charge renforçante et une charge non renforçante ; et
 - un système de réticulation ;
- dans laquelle le système de réticulation comprend de 0,1 pce à 8 pce d'un donneur de soufre comprenant du disulfure de N,N'-caprolactame ; et
- dans laquelle le système de réticulation ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble, ou comprend moins de 0,6 pce de soufre soluble, de soufre insoluble ou d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble.
- [0015] 2. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins 50 pce de caoutchouc butyle.
- [0016] 3. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1 ou la réalisation 2, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un autre élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (autre qu'un caoutchouc butyle) et les mélanges de ces élastomères, de préférence le caoutchouc naturel.
- [0017] 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un autre élastomère selon un taux inférieur à 50 pce.
- [0018] 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement un noir de carbone.
- [0019] 6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend un noir de carbone selon un taux total de

supérieur à 50 % en poids pour 100 % en poids de la charge renforçante.

- [0020] 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge renforçante est essentiellement constituée de noir de carbone.
- [0021] 8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, laquelle comprend de 10 à 60 pce de noir de carbone, de préférence de 20 à 45 pce.
- [0022] 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge non-renforçante comprend majoritairement un kaolin, de préférence selon un taux supérieur à 50 % en poids pour 100 % en poids de la charge non-renforçante.
- [0023] 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la charge non-renforçante est constituée de kaolin.
- [0024] 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, laquelle comprend de 10 à 80 pce de kaolin à titre de charge non-renforçante, préférentiellement de 10 à 70 pce et plus préférentiellement de 20 à 70 pce.
- [0025] 12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux total de la charge est supérieur ou égal à 10 pce, de préférence supérieur ou égal à 20 pce, et inférieur ou égal à 110 pce.
- [0026] 13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la quantité totale de disulfure de N,N'-caprolactame est supérieure à 50 % en poids pour 100 % en poids du donneur de soufre.
- [0027] 14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le donneur de soufre contient le disulfure de N,N'-caprolactame comme seul donneur de soufre.
- [0028] 15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 13, dans laquelle le donneur de soufre comprend un donneur de soufre autre que le disulfure de N,N'-caprolactame.
- [0029] 16. Composition de caoutchouc selon la réalisation précédente, dans laquelle le donneur de soufre autre que le disulfure de N,N'-caprolactame est un disulfure d'alkylphénol, le disulfure de N,N'-dimorpholine ou une combinaison de ceux-ci.
- [0030] 17. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de donneur de soufre comprenant le disulfure de N,N'-caprolactame est supérieur ou égal à 0,1 pce et inférieur ou égal à 5 pce.
- [0031] 18. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de donneur de soufre comprenant le disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,1 à 4 pce, de préférence de 0,2 à 3 pce.
- [0032] 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,1 à 4,0 pce, de préférence de 0,2 à 3 pce, de préférence encore de 0,2 à 2.

- [0033] 20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux de disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,2 à 1 pce.
- [0034] 21. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle, lorsqu'il est présent, la quantité totale en poids de soufre soluble, de soufre insoluble ou du mélange de soufre soluble et de soufre insoluble est inférieure à celle du donneur de soufre.
- [0035] 22. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le système de réticulation ne comprend ni soufre soluble ni soufre insoluble.
- [0036] 23. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le système de réticulation comprend en outre au moins un accélérateur de vulcanisation.
- [0037] 24. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le système de réticulation comprend en outre au moins un accélérateur de vulcanisation choisi dans le groupe constitué par les accélérateurs de types sulfénamides, les accélérateurs de types thiazoles, les accélérateurs de types thiurames, les accélérateurs de types dithiocarbamates, les accélérateurs de types dithiophosphates, les accélérateurs de types thiourées et les accélérateurs de types xanthates et les mélanges de ceux-ci.
- [0038] 25. Produit en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 24.
- [0039] 26. Produit en caoutchouc selon la réalisation 25, lequel produit est un pneu.
- [0040] 27. Produit en caoutchouc selon la réalisation 26, lequel produit est un pneu dont la gomme intérieure comprend la composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à 24.

Définitions

- [0041] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.
- [0042] 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.
- [0043] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.
- [0044] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" re-

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

[0045] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. Au contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type. De préférence par majoritaire, on entend une proportion massique de plus de 50% ; lorsque le composé représente 100% massique, il est également qualifié de "majoritaire".

[0046] Les composés 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. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Description détaillée de l'invention

1. Matrice élastomère

[0047] Par "matrice élastomère", on entend l'ensemble des élastomères de la composition.

[0048] *1.1 Caoutchouc butyle*

[0049] Selon l'invention, la matrice élastomère comprend un caoutchouc butyle.

[0050] De manière connue, on entend par caoutchouc butyle un copolymère d'isobutylène et de diène en C₄-C₆, de préférence d'isoprène (en abrégé IIR), ainsi que les versions halogénées, de préférence chlorées ou bromées, de ce type de copolymère. Selon l'invention, par caoutchouc butyle, on entend également un mélange de caoutchoucs

butyle. Généralement, les caoutchoucs butyle contiennent de 1 à 5 % en mole d'unité diénique, notamment isoprénique.

- [0051] Les caoutchoucs butyle halogénés sont obtenus par halogénéation, notamment par chloration ou bromation des copolymères d'isobutylène et de diène en C₄-C₆, notamment d'isoprène. Le taux d'halogène dans le caoutchouc butyle halogéné est préférentiellement compris dans un domaine allant de 1 à 4% en poids par rapport au poids du caoutchouc butyle.
- [0052] De préférence, selon l'invention, le caoutchouc butyle est un caoutchouc butyle halogéné de préférence chloré ou bromé, de préférence encore un caoutchouc butyle bromé. De préférence encore, le caoutchouc butyle est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène halogéné (XIIR), de préférence chloré (CIIR) ou bromé (BIIR). De préférence le caoutchouc butyle utile aux besoins de l'invention est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène bromé (BIIR).
- [0053] Par extension de la définition de caoutchouc butyle, le caoutchouc butyle peut être aussi un terpolymère d'isobutylène, de paraméthylstyrène et de paraméthylstyrène halogéné, préférentiellement bromé, commercialisé sous les appellations Bromobutyl ou Exxpro d'Exxon ou X BUTYL™ BB 2030 d'Arlanxeo.
- [0054] Avantageusement, le caoutchouc butyle est l'élastomère majoritaire de la matrice élastomère. A cet effet, préférentiellement, le taux du caoutchouc butyle dans la composition selon l'invention est d'au moins 50 pce, de préférence varie dans un domaine allant de 50 pce à 100 pce, de préférence de 60 pce à 100 pce, de préférence encore de 65 pce à 100 pce.
- [0055] *1.2 Autre élastomère*
- [0056] La matrice élastomérique de la composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs élastomères diéniques différents (appelé ci-après " autre élastomère diénique " dans un souci de simplification de rédaction) du caoutchouc butyle utilisé dans le cadre de la présente invention.
- [0057] Avantageusement alors, la composition selon l'invention contient de manière minoritaire un autre ou plusieurs autres élastomères diéniques différents.
- [0058] Par exemple, l'autre élastomère diénique peut être choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène (autre qu'un caoutchouc butyle) et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères peuvent par exemple être 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.

- [0059] Selon une variante de l'invention, l'autre élastomère diénique peut être un caoutchouc naturel.
- [0060] L'autre élastomère diénique peut être modifié, c'est-à-dire soit couplé et/ou étoilé, soit fonctionnalisé, soit couplé et/ou étoilé et simultanément fonctionnalisé. Ainsi, l'autre élastomère diénique peut être couplé et/ou étoilé, par exemple au moyen d'un atome silicium ou d'étain qui lie entre elles les chaînes élastomères.
- [0061] Selon une variante de réalisation de l'invention, la composition comprend l'autre élastomère diénique avec un taux inférieur à 50 pce, de préférence compris dans un domaine allant de 0 à 40 pce, de préférence de 0 à 30 pce plus préférentiellement de 0 à 20 pce.
- [0062] La matrice élastomérique peut également contenir de manière minoritaire tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques. De préférence, la matrice élastomérique ne contient pas d'élastomère synthétique autre que diénique ni de polymère autre que des élastomères ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

2. Charges et agents de couplage

- [0063] Par charge, on entend ici tout type de charge, qu'elle soit renforçante ou qu'elle soit non-renforçante.
- [0064] La composition de caoutchouc de l'invention est à base d'une charge comprenant au moins une charge renforçante et une charge non-renforçante. De préférence, le taux total de la charge est supérieur à 10 pce, de préférence encore supérieur ou égal à 20 pce, et inférieur ou égal à 110 pce.
- [0065] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.
- [0066] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneus. 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 D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772, N774). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute 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 WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

- [0067] 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 pneumatiques. De manière connue, certaines charges inorganiques renforçantes peuvent se caractériser notamment par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à leur surface.
- [0068] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO₂) ou du type alumineux, en particulier l'alumine (Al₂O₃). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g.
- [0069] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"). On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices " Ultrasil ® 5000GR ", " Ultrasil ® 7000GR " de la société Evonik, les silices " Zeosil ® 1085GR", " Zeosil® 1115 MP ", " Zeosil® 1165MP ", " Zeosil® Premium 200MP ", " Zeosil® HRS 1200 MP " de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices " Ultrasil ® VN2GR ", " Ultrasil ® VN3GR " de la société Evonik, la silice, les silices " Hi-Sil EZ120G(-D) ", " Hi-Sil EZ160G(-D) ", " Hi-Sil EZ200G(-D) ", " Hi-Sil 243LD ", " Hi-Sil 210 ", " Hi-Sil HDP 320G " de la société PPG.
- [0070] A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al₂O₃) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants.
- [0071] L'homme du métier comprendra qu'en remplacement de la charge inorganique renforçante décrite ci-dessus, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante d'une autre nature serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la 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 cette charge renforçante et l'élastomère diénique. À titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou des noirs de carbone modifiés par de la silice, tels que, à titre non limitatif, les charges de type " Ecoblack® " de la série CRX2000 " ou de la série " CRX4000 "

de la société Cabot Corporation.

- [0072] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée 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), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,2].
- [0073] Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface " externe " de la charge renforçante.
- [0074] Pour les noirs de carbone, la surface spécifique STSA est déterminée selon la norme ASTM D6556-2016.
- [0075] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser 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. Par " bifonctionnel ", on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel apte à interagir avec l'élastomère diénique.
- [0076] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination " Si69 " par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination " Si75 " par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que le " NXT-Silane " commercialisé par la société Momentive. Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
- [0077] Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits.
- [0078] La teneur en agent de couplage dans la composition de l'invention est avanta-

geusement inférieure ou égale à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique renforçante utilisé dans la composition.

- [0079] Selon une variante de l'invention, à titre de charge renforçante, on utilise du noir de carbone selon un taux allant de 10 à 60 pce. En effet au-delà de ce taux la pénalisation en termes de rigidité de la composition est trop importante pour certaines applications. De préférence le taux de noir de carbone va de 20 à 50 pce, et plus préférentiellement de 20 à 45 pce.
- [0080] Le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire, c'est-à-dire que la charge renforçante comprend de préférence plus de 50 % en poids de noir de carbone par rapport au poids total de la charge renforçante. Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents.
- [0081] Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice. Dans ce cas le taux total de charge renforçante est de préférence comprise dans un domaine allant de 10 pce à 60 pce.
- [0082] Selon une variante de l'invention, le noir de carbone constitue la seule charge renforçante de la composition selon l'invention.
- [0083] La charge de la composition selon l'invention comprend également une charge non-renforçante. A titre de charge non-renforçante, on peut citer par exemple les phyllosilicates tels que le kaolin, le talc, le mica, le graphite, les argiles ou argiles modifiées ("organo clays"), la bentonite, la craie.
- [0084] Selon l'invention, on utilise préférentiellement un taux de charge non-renforçante supérieur ou égal à 10 pce, de préférence variant de 10 à 80 pce, plus préférentiellement de 10 à 70 pce et encore plus préférentiellement de 20 à 70 pce.
- [0085] Le kaolin peut avantageusement constituer la seule charge non-renforçante ou la charge non-renforçante majoritaire c'est-à-dire que la charge non-renforçante comprend de préférence plus de 50 % en poids de kaolin par rapport au poids total de la charge non-renforçante.
- [0086] Selon une variante de l'invention, la composition comprend du kaolin selon un taux supérieur ou égal à 10 pce, de préférence allant de 10 à 80 pce, plus préférentiellement de 10 à 70 pce et encore plus préférentiellement de 20 à 70 pce. La composition selon l'invention peut alors comprendre une charge non-renforçante autre que le kaolin avec un taux allant préférentiellement de 0 à 50 pce, de préférence de 0 à 40 pce. Très préférentiellement selon cette variante de réalisation de l'invention, la composition ne

comprend pas d'autres charges non-renforçante et le kaolin constitue la seule charge non-renforçante de la composition.

[0087] Selon une variante préférentielle de l'invention, la composition de caoutchouc comprend du noir de carbone selon un taux variant de 10 à 60 pce, de préférence de 20 à 50, plus préférentiellement de 20 à 45 pce, et du kaolin selon un taux variant de 10 à 80 pce, de préférence de 10 à 70 pce et encore plus préférentiellement de 20 à 70 pce. Préférentiellement encore la charge de la composition de caoutchouc est constituée de noir de carbone et de kaolin, présents dans la composition selon ces mêmes taux, comme seules charges.

3. Système de réticulation

[0088] La composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'un système de réticulation.

[0089] Le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de 0,1 pce à 8 pce d'un donneur de soufre comprenant le disulfure de N,N'-caprolactame.

[0090] Selon des variantes de l'invention, le taux total de donneur de soufre dans le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention est compris dans un domaine variant de 0,1 pce à 5 pce, de préférence de 0,1 pce à 4 pce, préférentiellement encore de 0,2 pce à 3 pce, plus préférentiellement encore de 0,2 pce à 2 pce.

[0091] Selon des variantes de l'invention, le disulfure de N,N'-caprolactame est le donneur de soufre majoritaire dans le système de réticulation de la composition. De préférence alors, la quantité totale de disulfure de N,N'-caprolactame (DTDC) est supérieure ou égale à 50 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 70% en poids pour 100% en poids du donneur de soufre.

[0092] Selon des variantes préférées de l'invention, le donneur de soufre du système de réticulation de la composition de caoutchouc est essentiellement constitué le disulfure de N,N'-caprolactame (DTDC). En d'autres termes selon cette variante, le donneur de soufre du système de réticulation de la composition de caoutchouc ne comprend pas d'autre donneur de soufre que le disulfure de N,N'-caprolactame ou encore le disulfure de N,N'-caprolactame est le seul donneur de soufre du système de réticulation.

[0093] Le système de réticulation de la composition de caoutchouc peut également comprendre un donneur de soufre autre que le disulfure de N,N'-caprolactame, par exemple un disulfure d'alkylphénol (en abrégé " APDS ", par exemple para-(tert butyl) disulfure de phénol), disulfure de N,N'-dimorpholine ou une combinaison de ceux-ci.

[0094] Le donneur de soufre du système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention peut comprendre en outre au moins un liant élastomère (par exemple, EPDM/éthylène-acétate de vinyle (EVA, EVM)) et des dispersants, de préférence la quantité totale du liant élastomère et des dispersants est supérieure à 0 % en poids et

inférieure à 50 % en poids, en particulier inférieure ou égale à 30% en poids pour 100% en poids du donneur de soufre.

- [0095] Selon des variantes, le taux de disulfure de N,N'-caprolactame dans la composition de caoutchouc selon l'invention est supérieur ou égal à 0,1 pce, plus particulièrement supérieur ou égal à 0,2 pce, et inférieur ou égal à 5 pce, de préférence inférieur ou égal à 4 pce, de préférence encore inférieur ou égal de 3 pce, plus particulièrement encore inférieur ou égal de 2 pce.
- [0096] Ainsi selon des variantes, le taux de disulfure de N,N'-caprolactame dans la composition de caoutchouc selon l'invention varie par exemple dans un domaine allant de 0,1 à 5 pce, voire de 0,1 à 4 pce, préférentiellement de 0,2 à 3 pce, plus préférentiellement de 0,2 à 2 pce.
- [0097] Selon des variantes préférées de l'invention, le taux de disulfure de N,N'-caprolactame dans la composition de caoutchouc selon l'invention varie par exemple de 0,2 à 1 pce. Dans ce domaine, on observe dans certains cas une augmentation significative et inattendue du temps de grillage, sans pour autant trop impacter le temps de réticulation et en le maintenant industriellement acceptable.
- [0098] Par ailleurs, le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble, ou comprend moins de 0,6 pce, particulièrement moins de 0,4 pce, de soufre soluble, de soufre insoluble ou d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble. De préférence, lorsqu'il est présent, la quantité totale en poids de soufre soluble et/ou de soufre insoluble, est inférieure à celle du donneur de soufre.
- [0099] Selon une variante préférée, le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble.
- [0100] Le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention peut, selon certaines variantes, comprendre un agent de réticulation autre qu'un agent de vulcanisation. Un tel agent de réticulation est par exemple un peroxyde, un bismaléimide, ou un de leurs mélanges.
- [0101] Le système de réticulation de la composition de caoutchouc selon l'invention peut, selon certaines variantes, comprendre un accélérateur de vulcanisation, notamment et de manière connue des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, des accélérateurs de types thiurames, des accélérateurs de types dithiocarbamates, des accélérateurs de types dithiophosphates, des accélérateurs de types thiourées et des accélérateurs de types xanthates. De manière optionnelle également, on peut utiliser un activateur de vulcanisation connu tel que l'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

4. Additifs divers:

[0102] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc, comme par exemple des plastifiants tels que des plastifiants liquides (par exemple: huiles), des plastifiants solides (par exemple: résines hydrocarbonées) ou leurs mélanges, des résines tackifiantes, des agents de mise en œuvre, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants.

5. Fabrication de compositions de caoutchouc :

[0103] Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") sur un mélangeur approprié (par exemple mélangeur de type " Banbury ") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 135°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation comprenant le N,N'-caprolactame.

[0104] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc ou d'un produit fini de caoutchouc.

[0105] La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

[0106] Le produit en caoutchouc comprenant au moins en partie une composition de caoutchouc selon l'invention décrite ci-dessus, peut être utilisé dans diverses applications. Par exemple, une composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication de pneus, de semelles de chaussure, de chenilles en caoutchouc (bandes de roulement ou patins), de supports anti-vibration, de bandes transporteuses, de courroies de distribution, de courroies de transmission, de flexibles, de revêtements de sol, de joints, de pièces mécaniques moulées.

[0107] Lorsque la composition de caoutchouc selon l'invention est utilisée pour la fabrication de pneus, elle peut avantageusement composer la gomme intérieure d'un pneu. La gomme intérieure ("innerliner" en anglais) du pneu est de manière connue une couche de caoutchouc conçue pour empêcher le flux d'air et maintenir la pression

d'air élevée d'un pneu.

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0108] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention, cette dernière ne saurait cependant être limitée à ces seuls exemples.

[0109] Afin de confirmer l'effet de l'invention, des compositions de caoutchouc (A1 à A3, B1 et C1 : exemples selon l'invention, et T_A, T_B et T_C : témoins respectifs) ont été utilisées. Chacune des compositions de caoutchouc est à base d'une matrice élastomère comprenant un caoutchouc butyle, le cas échéant associé à du caoutchouc naturel (en abrégé « NR »), une charge comprenant du noir de carbone (comme charge renforçante) et du kaolin (charge non-renforçante), et du disulfure de N,N'-caprolactame ou du disulfure d'alkylphénol comme donneur de soufre ou du soufre sous forme insoluble. Chacune des formulations des compositions de caoutchouc est présentée dans le tableau 1 avec la quantité des différents produits exprimée en pce. Les compositions A1 et B1 sont identiques.

1. Préparation des compositions de caoutchouc

[0110] On procède pour les essais de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% en volume et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement la charge composée du noir de carbone et du kaolin, le système plastifiant le cas échéant, le caoutchouc butyle et le caoutchouc naturel, ainsi que divers autres ingrédients éventuels à l'exception du système de réticulation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de " tombée " de 150°C.

[0111] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le système de réticulation comprenant du soufre, du disulfure d'alkylphénol ou du disulfure de N,N'-caprolactame sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0112] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm).

[0113] 2. Mesure du temps de grillage (ou temps de fixation) et du temps de réticulation

[0114] Les mesures sont effectuées avant réticulation à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005. L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer

- le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre t_5 (cas d'une grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au-

dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

- le temps de réticulation appliqué, t_{90} , qui est le temps nécessaire pour que le couple de la composition atteigne 90% du couple maximum de la composition en fin d'enregistrement de l'évolution du couple en fonction du temps. Les couples de la composition sont mesurés à 130°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983).

3. Compositions et résultats

[0115] [Tableaux1]

Composition	T_A	A1 1phr	A2 0.5phr	A3 2phr	T_B	B1 1phr	T_C	C1 1phr
NR (1)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00		
BIIR (2)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00	70.00	70.00
BIIR (3)							30.00	30.00
Kaolin (4)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	20.00	20.00
Noir de carbone (5)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	40.00	40.00
Agent de mise en œuvre (6)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.00	2.00
Résine (7)							2.50	2.50
Donneur de soufre (8)	0.40						0.80	
Donneur de soufre (9)		1.00	0.50	2.00		1.00		1.00
MBTS (10)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Acide stéarique (11)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
ZnO (12)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.70	0.70
Soufre insoluble (13)					1.25			

- [0116] (1) Caoutchouc naturel;
 (2) Polyisobutylène bromé ("Bromobutyl 3220", de Exxon Chemical Co.);
 (3) Polyisobutylène bromé ("Bromobutyl 4620", de Exxon Chemical Co.);
 (4) Kaolin "POLWHITE KL" d'IMERYS;
 (5) Noir de Carbon (ASTM grade N772 de ORION RAVENNA);
 (6) "Struktol® 40MS Flakes" de STRUCKTOL;
 (7) Résine tackifiante aliphatique ("SCOREZ® 1102", point de ramollissement: 100°C, de ExxonMöbil);
 (8) Disulfure d'alkylphénol (APDS) "Vultac TB7" de Arkema;
 (9) Disulfure de N, N'-caprolactame (DTDC): 80%, liant élastomérique et dispersants: 20% ("Renogrand CLD 80" de Lanxess);
 (10) Accélérateur de vulcanisation: disulfure de 2-mercaptobenzothiazyl ("Nocceler DM-P (DM) [MBTS]" de Ouchi Shinko Chemical Industrial);
 (11) Acide stéarique ("Pristerene 4931" de Uniqema);
 (12) Oxyde de zinc (grade industriel de Unicoire company);
 (13) Soufre insoluble.

[0117] [Tableaux2]

Composition taux de DTDC	T _A (avec APDS)	A1 1phr	A2 0.5phr	A3 2phr	T _B (avec S)	B1 1phr	T _C (avec APDS)	C1 1phr
Temps de grillage t ₅ (minutes)	10	24	25	24	15	24	13	30
Augmentation du temps de grillage (minutes)	témoin	14	15	14	témoin	9	témoin	17
Temps de réti- culation t ₉₀ (minutes)	19	30	27	31	23	30	21	33
Augmentation du temps de réticulation (minutes)	témoin	11	8	12	témoin	7	témoin	12

- [0118] Les résultats du tableau 2 démontrent que les compositions selon l'invention (A_i, B_i et C_i) ont un temps de grillage (t₅) significativement plus long que le temps de grillage (t₅) des compositions témoins (T_A, T_B et T_C). Plus particulièrement, en comparant les compositions T_A (témoin avec 0,4 pce APDS) et A2 (selon l'invention avec 0,5 pce de DTDC), on allonge le temps de grillage de manière significative et de manière inattendue au vu des taux proches en donneur de soufre.

- [0119] De plus, le tableau 2 montre que les exemples (A_i, B_i et C_i) selon l'invention ont un temps de réticulation (t_{90}) qui reste acceptable sur un plan de productivité industrielle et dont l'augmentation par rapport aux témoins respectifs (T_A, T_B et T_C) reste inférieure au gain sur le temps de grillage. Plus particulièrement, en comparant les compositions T_A (témoin avec 0,4 pce APDS) et A2 (selon l'invention avec 0,5 pce de DTDC) on allonge le temps de grillage de manière significative sans pour autant trop impacter le temps de réticulation, en le maintenant favorable sur le plan industriel.
- [0120] En conclusion, la composition de caoutchouc selon l'invention permet de s'assurer d'un temps de grillage amélioré (plus long) tout en maintenant un temps de réticulation acceptable sur le plan industriel ou en ne le dégradant pas au-delà de ce qui est acceptable sur le plan industriel.

Revendications

- [Revendication 1] Composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère comprenant au moins un caoutchouc butyle ;
 - une charge comprenant au moins une charge renforçante et une charge non renforçante ; et
 - un système de réticulation ;
- dans laquelle le système de réticulation comprend de 0,1 pce à 8 pce d'un donneur de soufre comprenant du disulfure de N,N'-caprolactame ;
- et
- dans laquelle le système de réticulation ne comprend ni soufre soluble, ni soufre insoluble, ou comprend moins de 0,6 pce de soufre soluble, de soufre insoluble ou d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble.
- [Revendication 2] Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins 50 pce de caoutchouc butyle.
- [Revendication 3] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge renforçante comprend majoritairement un noir de carbone, de préférence selon un taux supérieur à 50 % en poids pour 100 % en poids de la charge renforçante.
- [Revendication 4] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, laquelle comprend de 10 à 60, de préférence de 20 à 45 pce de noir de carbone.
- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la charge non-renforçante comprend majoritairement un kaolin, de préférence selon un taux supérieur à 50 % en poids pour 100 % en poids de la charge non-renforçante.
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, laquelle comprend 10 à 80 pce, de préférence de 10 à 70 pce, de kaolin à titre de charge non-renforçante.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la quantité totale de disulfure de N,N'-caprolactame est supérieure à 50 % en poids pour 100 % en poids du donneur de soufre.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le donneur de soufre contient le disulfure de N,N'-caprolactame comme seul donneur de soufre.
- [Revendication 9] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations 1 à

- 7, dans laquelle le donneur de soufre comprend un donneur de soufre autre que le disulfure de N,N'-caprolactame.
- [Revendication 10] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de donneur de soufre comprenant le disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,1 à 5, de préférence de 0,2 à 3 pce.
- [Revendication 11] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,1 à 4, de préférence de 0,2 à 3 pce, de préférence encore de 0,2 à 2 pce.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de disulfure de N,N'-caprolactame varie de 0,2 à 1 pce.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, lorsqu'il est présent, la quantité totale en poids de soufre soluble, de soufre insoluble et du mélange de soufre soluble et de soufre insoluble est inférieure à celle du donneur de soufre.
- [Revendication 14] Produit en caoutchouc comprenant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
- [Revendication 15] Produit en caoutchouc selon la revendication 14, lequel produit est un pneu dont la gomme intérieure comprend la composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

**FA 919425
FR 2305213**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	<p>WO 2023/100264 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 8 juin 2023 (2023-06-08) * alinéas [0016], [0065] - [0067], [0114], [0140]; exemples C1-C7, C9, C19, T3 *</p> <p>-----</p>	1-15	<p>B60C 1/00 C08K 3/04 C08K 3/34 C08K 5/378 C08L 23/22 C08L 23/28 C08L 7/00</p> <hr/> <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C08L</p>
E	<p>WO 2023/100265 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 8 juin 2023 (2023-06-08) * alinéas [0016], [0065] - [0067], [0113], [0130], [0131]; revendications; exemples C1-C4, T2 *</p> <p>-----</p>	1-15	
A	<p>US 2020/385559 A1 (DEPARIS XAVIER [FR] ET AL) 10 décembre 2020 (2020-12-10) * alinéa [0075]; revendications; exemples *</p> <p>-----</p>	1-15	
A	<p>US 2020/317892 A1 (DEPARIS XAVIER [FR] ET AL) 8 octobre 2020 (2020-10-08) * alinéa [0076]; revendications; exemples *</p> <p>-----</p>	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 novembre 2023		Iraegui Retolaza, E	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305213 FA 919425**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-11-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2023100264 A1	08-06-2023	AUCUN	

WO 2023100265 A1	08-06-2023	AUCUN	

US 2020385559 A1	10-12-2020	CN 111433047 A	17-07-2020
		EP 3717279 A1	07-10-2020
		FR 3074183 A1	31-05-2019
		US 2020385559 A1	10-12-2020
		WO 2019106293 A1	06-06-2019

US 2020317892 A1	08-10-2020	CN 111433270 A	17-07-2020
		EP 3717561 A1	07-10-2020
		FR 3074182 A1	31-05-2019
		US 2020317892 A1	08-10-2020
		WO 2019106294 A1	06-06-2019
