

(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
6 décembre 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/163998 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) **C08K 5/09** (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) **C08L 21/00** (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) **C08L 7/00** (2006.01)

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/060213

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(22) Date de dépôt international :
31 mai 2012 (31.05.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1154798 1 juin 2011 (01.06.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-paccot (CH).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MAESAKA, Masayuki** [JP/JP]; Nihon Michelin Tire Co., Ltd, 6-1, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8176 (JP). **PAGANO, Salvatore** [FR/JP]; Nihon Michelin Tire Co., Ltd, 6-1, Fujimi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8176 (JP).

Publiée :

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

(54) Title : VEHICLE TIRE HAVING A TREAD COMPRISING A HEAT-EXPANDABLE RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : PNEUMATIQUE POUR VEHICULE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE

(57) Abstract : The invention relates to a vehicle tire, particularly to a winter tire, the tread of which comprises a rubber composition which is heat-expandable in the non-vulcanized state, and which is expanded in the vulcanized state. In the non-vulcanized state, said composition comprises: a diene elastomer, such as natural rubber and/or polybutadiene; more than 50 pce of a reinforcing filler, such as silica and/or carbon black; 5 to 25 pce of a sodium or potassium (hydrogen) carbonate; and 2 to 20 pce of a carboxylic acid having a melting point of 60° to 220°C, such as e.g. citric acid or stearic acid. The total (hydrogen) carbonate and carboxylic acid content is higher than 10 pce, preferably higher than 15 pce. The combined use of the two latter compounds with said recommended high contents greatly enhances the grip of the tire on melting ice.

(57) Abrégé : Pneumatique pour véhicule, notamment pneumatique hiver, dont la bande de roulement comporte une composition de caoutchouc thermo-expansible à l'état non vulcanisé, expansée à l'état vulcanisé; à l'état non vulcanisé, ladite composition comporte un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel et/ou un polybutadiène, plus de 50 pce d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de carbone, entre 5 et 25 pce d'un (hydrogène) carbonate de sodium ou potassium, entre 2 et 20 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C, tel que par exemple l'acide citrique ou l'acide stéarique, la teneur totale en (hydrogène) carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce, de préférence supérieure à 15 pce. L'utilisation combinée des deux derniers composés, aux taux élevés préconisés, permet d'améliorer fortement l'adhérence sur glace fondante du pneumatique.

WO 2012/163998 A1

**PNEUMATIQUE POUR VÉHICULE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE
UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE**

5 **1. DOMAINE DE L'INVENTION**

L'invention est relative aux compositions caoutchouteuses utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques pour véhicules, en particulier de pneumatiques « hiver » aptes à rouler sur des sols recouverts de glace ou verglas sans être pourvus de clous (aussi appelés pneumatiques "*studdless*").

Elle est plus particulièrement relative aux bandes de roulement de pneumatiques hiver spécifiquement adaptées à un roulage sous des conditions dites de "glace fondante" rencontrées dans un domaine de températures typiquement comprises entre -5°C et 0°C. On rappelle en effet que, dans un tel domaine, la pression des pneumatiques au passage d'un véhicule provoque une fusion superficielle de la glace qui se recouvre d'un mince film d'eau nuisible à l'adhérence de ces pneumatiques.

20 **2. ETAT DE LA TECHNIQUE**

Pour éviter les effets néfastes des clous, notamment leur forte action abrasive sur le revêtement du sol lui-même et un comportement routier notablement dégradé sur sol sec, les manufacturiers de pneumatiques ont proposé différentes solutions consistant à modifier la formulation des compositions de caoutchouc elles-mêmes.

Ainsi, il a été proposé tout d'abord d'incorporer des particules solides à grande dureté, telle que par exemple du carbure de silicium (voir par exemple US 3 878 147), dont certaines viennent affleurer la surface de la bande de roulement au fur et à mesure de l'usure de cette dernière, et entrent donc en contact avec la glace. De telles particules, aptes à agir en définitive comme des micro-clous sur de la glace dure, grâce à un effet de "griffe" bien connu, restent relativement agressives vis-à-vis du sol ; elles ne sont pas bien adaptées aux conditions de roulage sur une glace fondante.

D'autres solutions ont donc été proposées, consistant notamment à incorporer des poudres hydrosolubles dans la composition constitutive de la bande de roulement. De telles poudres se solubilisent plus ou moins au contact de la neige ou de la glace fondue, ce qui permet d'une part la création à la surface de la bande de roulement de porosités susceptibles d'améliorer l'accrochage de la bande de roulement sur le sol et d'autre part la création de gorges jouant le rôle de canaux d'évacuation du film liquide créé entre le pneumatique et le sol. A titre

d'exemples de telles poudres hydrosolubles, on peut citer par exemple l'emploi de poudre de cellulose, d'alcool vinylique ou d'amidon, ou encore des poudres de gomme de guar ou de gomme de xanthane (voir par exemple demandes de brevet JP 3-159803, JP 2002-211203, EP 940 435, WO 2008/080750, WO 2008/080751).

5

Il a également été proposé d'utiliser des particules de poudre qui ne sont ni à haute dureté ni hydrosolubles, aptes malgré tout à générer une microrugosité de surface efficace (voir en particulier demandes de brevet WO 2009/083125 et WO 2009/112220).

- 10 Enfin, pour améliorer les performances d'adhérence sur glace d'une bande de roulement, il est également bien connu d'utiliser une couche de caoutchouc mousse à base d'élastomère diénique, d'un agent d'expansion ("*blowing agent*") et divers autres additifs tels que notamment un activateur d'expansion. Ces agents d'expansion, tels que par exemple des composés nitro, sulfonyl ou azo, sont aptes à libérer lors d'une activation thermique, par
- 15 exemple lors de la vulcanisation du pneumatique, une quantité de gaz importante, notamment de l'azote, et ainsi conduire à la formation de bulles au sein d'un matériau suffisamment mou tel qu'une composition de caoutchouc comportant de tels agents d'expansion. De telles formulations de caoutchouc mousse pour pneumatiques hiver ont été décrites par exemple dans les documents brevet JP 2003-183434, JP 2004-091747, JP 2006-299031, JP 2007-
- 20 039499, JP 2007-314683, JP2008-001826, JP 2008-150413, EP 826 522, US 5 147 477, US 6 336 487.

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

25

Au cours de leurs recherches sur la technologie ci-dessus relative à l'utilisation de caoutchouc mousse, les Demanderesses ont découvert une formulation spécifique à base d'un taux élevé d'un agent d'expansion et d'un activateur spécifiques combinés, qui permet d'améliorer fortement l'adhérence sur glace fondante des bandes de roulement.

30

En conséquence, la présente invention concerne un pneumatique dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comprenant au moins un élastomère diénique, plus de 50 pce d'une charge renforçante, entre 5 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium, entre 2 et 20 pce

35 d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C, la teneur totale en (hydrogéo)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce.

L'invention concerne également un pneumatique à l'état vulcanisé obtenu après cuisson (vulcanisation) du pneumatique cru conforme à l'invention tel que décrit ci-dessus.

40

Les pneumatiques de l'invention sont particulièrement destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, incluant les véhicules 4x4 (à quatre roues motrices) et véhicules SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), des véhicules deux roues (notamment motos) comme des véhicules industriels choisis en particulier parmi camionnettes et "poids-lourd" (e.g. métro, bus, engins de transport routier tels que camions, tracteurs).

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

4. DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse. L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "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).

Le pneumatique de l'invention a donc pour caractéristique essentielle que sa bande de roulement à l'état non vulcanisé, tout au moins pour sa portion (partie radialement la plus externe) destinée à entrer directement en contact avec la surface de la route, comporte une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins :

- un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) charge renforçante ;
- entre 5 et 25 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium ;
- entre 2 et 20 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C ;
- la teneur totale en (hydrogène)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce.

Les différents composants ci-dessus sont décrits en détail ci-après.

4.1. Elastomère diénique

Par élastomère (ou caoutchouc, les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu un 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).

5

Les élastomères diéniques peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, ainsi que par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend 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). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (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) et les mélanges de tels copolymères.

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 benzophénone 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 US 6 013 718), des groupes alkoxysilanes (tels que décrits par exemple dans US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans US 6 815 473 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans US 6 503 973). A titre d'autres exemples de tels élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une
5 teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon ASTM D3418-82) de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise
10 entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et
15 plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie
20 isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse,
25 les polybutadiènes ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène et les mélanges de ces élastomères.

Selon un mode de réalisation plus particulier et préférentiel, la composition de caoutchouc thermo-expansible comporte 50 à 100 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de
30 synthèse, ledit caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse pouvant être utilisé notamment en coupage (mélange) avec au plus 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, la composition de caoutchouc thermo-expansible comporte 50 à 100 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4
35 supérieur à 90%, ledit polybutadiène pouvant être utilisé notamment en coupage avec au plus 50 pce de caoutchouc naturel ou polyisoprène de synthèse.

Aux élastomères diéniques des bandes de roulement selon l'invention pourraient être associés, en quantité minoritaire, des élastomères synthétiques autre que diéniques, voire des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

5 4.2. Charge

Toute charge connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc est utilisable, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, ou encore une charge inorganique telle que de la silice à laquelle est associé de manière connue un agent de couplage.

Une telle charge consiste préférentiellement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (en particulier de la silice ou du noir de carbone ou un mélange de silice et de noir de carbone) est compris entre 50 et 150 pce. Une teneur égale ou supérieure à 50 pce est favorable à une bonne tenue mécanique ; au-delà de 150 pce, il existe un risque de rigidité excessive de la couche de caoutchouc. Pour ces raisons, le taux de charge renforçante totale est plus préférentiellement compris dans un domaine de 70 à 120 pce.

Comme noirs de carbone conviennent par exemple tous les noirs de carbone qui sont conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique) tels que les noirs des séries 100, 200, 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375. 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 ou WO 99/16600).

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-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-noir" 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, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone

conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2). 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.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement préférentiel, on utilise comme charge majoritaire une charge inorganique renforçante, en particulier de la silice, à un taux compris dans un domaine de 70 à 120 pce, charge inorganique renforçante à laquelle peut être ajoutée avantageusement du noir de carbone à un taux minoritaire au plus égal à 15 pce, en particulier compris dans un domaine de 1 à 10 pce.

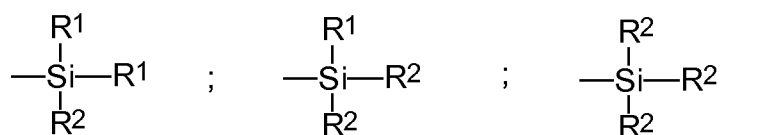
Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules)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

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

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

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

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



dans lesquelles:

- 5 - les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ ou aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ (de préférence des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- 10 - les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$ et cycloalkoxy en $\text{C}_5\text{-C}_8$, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, en particulier méthoxy et éthoxy).

- 15 Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

20

- A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silyl-alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)-dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la
- 25
- 30 demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

- A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($\text{R}^2 = \text{OH}$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les
- 35 demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO 2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels

azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080.

Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

Lorsqu'elles sont renforcées par une charge inorganique telle que silice, les compositions en caoutchouc comportent préférentiellement entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 12 pce d'agent de couplage.

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

4.3. Agent d'expansion et activateur associé

L'invention a pour caractéristique essentielle d'utiliser en combinaison, à des taux particulièrement élevés, un carbonate ou un hydrogénocarbonate de sodium ou de potassium à titre d'agent d'expansion, et, à titre d'activateur d'expansion, un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C.

De manière bien connue, un agent d'expansion (« *blowing agent* » en anglais) est un composé décomposable thermiquement, destiné à libérer lors d'une activation thermique, par exemple lors de la vulcanisation du pneumatique, une quantité de gaz importante et ainsi conduire à la formation de bulles. La libération de gaz dans la composition de caoutchouc provient donc de cette décomposition thermique de l'agent d'expansion.

L'agent d'expansion utilisé conformément à la présente invention est un carbonate ou un hydrogénocarbonate (aussi appelé bicarbonate) de sodium ou de potassium. En d'autres termes, il est choisi dans le groupe constitué par le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de potassium et les mélanges de tels carbonates (y compris, bien entendu, leurs formes hydratées).

Un tel agent d'expansion a l'avantage de ne dégager que du dioxyde de carbone et de l'eau lors de sa décomposition ; il est donc particulièrement favorable à l'environnement. On utilise particulièrement l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

5

Le taux de cet agent d'expansion est compris entre 5 et 25, de préférence entre 8 et 20 pce.

Une autre caractéristique essentielle de l'invention est d'ajouter à l'agent d'expansion précédemment décrit un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre

10

60°C et 220°C.

Le taux de cet acide carboxylique est compris entre 2 et 20 pce, de préférence 2 et 15 pce. En se dispersant de manière homogène dans la composition, lors de sa fusion dans le domaine de température spécifique indiqué ci-dessus, cet acide carboxylique a pour fonction d'activer chimiquement (i.e., par réaction chimique) l'agent d'expansion qui, lors de sa décomposition thermique, va ainsi libérer beaucoup plus de bulles de gaz (CO_2 et H_2O) que s'il était utilisé seul.

15

Tout acide carboxylique présentant une température de fusion comprise entre 60°C et 220°C (donc solide à 23°C), de préférence entre 100°C et 200°C, en particulier entre 120°C et 180°C, est susceptible de convenir. La température de fusion est une constante physique de base bien connue (disponible par exemple dans "*Handbook of Chemistry and Physics*") des composés thermofusibles, organiques ou inorganiques ; elle pourra être contrôlée par toute méthode connue, par exemple par la méthode de Thiele, la méthode du banc de Köfler ou encore par analyse DSC.

25

Les acides carboxyliques peuvent être des monoacides, diacides ou triacides, ils peuvent être aliphatiques ou aromatiques ; ils peuvent également comporter des groupements fonctionnels supplémentaires (autres que COOH) tels que des groupes hydroxyle (OH), des groupes cétone (C=O) ou encore des groupes porteurs d'insaturation éthylénique.

30

Selon un mode de réalisation préférentiel, le pK_a (K_a constante d'acidité) de l'acide carboxylique est supérieur à 1, plus préférentiellement compris entre 2,5 et 12, en particulier compris entre 3 et 10.

35

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, combiné ou non au précédent, l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone.

Les monoacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne hydrocarbonée, au moins 16 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide palmitique (C16), l'acide stéarique (C18), l'acide nonadécanoïque (C19), l'acide béhénique (C20) et leurs différents mélanges. Les diacides aliphatiques comportent de préférence, le long de leur chaîne hydrocarbonée, de 2 à 10 atomes de carbone ; on peut citer à titre d'exemples l'acide oxalique (C2), l'acide malonique (C3), l'acide succinique (C4), l'acide glutarique (C5), l'acide adipique (C6), l'acide pimellique (C7), l'acide subérique (C8), l'acide azélaïque (C9), l'acide sébacique (C10) et leurs différents mélanges. A titre de monoacide aromatique, on peut citer par exemple l'acide benzoïque. Les acides comportant des groupes fonctionnels peuvent être des monoacides, diacides ou triacides, du type aliphatiques comme aromatiques ; on peut citer à titre d'exemples l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique ou encore l'acide citrique.

De manière préférentielle, l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide béhénique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces acides.

Plus particulièrement, l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide citrique, l'acide stéarique et leurs mélanges. Plus préférentiellement encore, est utilisé l'acide citrique, l'acide stéarique ou un mélange de ces deux acides.

Une autre caractéristique essentielle de l'invention, pour l'obtention d'une adhérence optimisée de la bande de roulement sur glace fondante, est que la quantité totale d'agent d'expansion et de son activateur associé doit être supérieure à 10 pce, de préférence comprise entre 10 et 40 pce. Cette quantité totale est plus préférentiellement supérieure à 15 pce, en particulier comprise entre 15 et 40 pce.

4.4. Additifs divers

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatiques, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de caoutchouc thermo-expansible comporte également un agent plastifiant liquide (à 20°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère diénique et la charge renforçante ; sa Tg (température de transition vitreuse) est par définition inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

5

Plus préférentiellement, pour une performance optimale de la bande de roulement du pneumatique de l'invention, ce plastifiant liquide est utilisé à un taux relativement réduit, tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide soit supérieur à 2,0, plus préférentiellement supérieur à 2,5, en particulier supérieur à 3,0.

10

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout agent plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

15

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide est notamment une huile de pétrole, de préférence non aromatique. Un plastifiant liquide est qualifié de non aromatique dès lors qu'il présente une teneur en composés aromatiques polycycliques, déterminé avec l'extrait dans du DMSO selon la méthode IP 346, de moins de 3 % en poids, par rapport au poids total du plastifiant.

20

Conviennent particulièrement les plastifiants liquides choisis dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles DAE (*Distillate Aromatic Extracts*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*), les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés. Selon un mode de réalisation plus préférentiel, l'agent plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces huiles.

25

30

A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués

35

40

majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, la composition de caoutchouc de l'invention peut comporter aussi, à titre de plastifiant solide (à 23°C), une résine hydrocarbonée présentant une Tg supérieur à +20°C, de préférence supérieure à +30°C, telle que décrite par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 ou WO 2007/017060.

Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène, miscibles donc par nature dans les compositions d'élastomère(s) diénique(s) lorsqu'elles sont qualifiées en outre de "plastifiantes". Elles peuvent être aliphatiques, aromatiques ou encore du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont préférentiellement exclusivement hydrocarbonées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent que des atomes de carbone et d'hydrogène.

De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une, plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- une Tg supérieure à 20°C (plus préférentiellement entre 40 et 100°C) ;
- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 400 et 2000 g/mol (plus préférentiellement entre 500 et 1500 g/mol) ;
- un indice de polymolécularité (Ip) inférieur à 3, plus préférentiellement inférieur à 2 (rappel : $Ip = Mw/Mn$ avec Mw masse moléculaire moyenne en poids).

La Tg de cette résine est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), selon la norme ASTM D3418. La macrostructure (Mw, Mn et Ip) de la résine hydrocarbonée est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : solvant tétrahydrofurane ; température 35°C ; concentration 1 g/l ; débit 1 ml/min ; solution filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection ; étalonnage de Moore avec des étalons de polystyrène ; jeu de 3 colonnes "WATERS" en série ("STYRAGEL" HR4E, HR1 et HR0.5) ;

détection par réfractomètre différentiel ("WATERS 2410") et son logiciel d'exploitation associé ("WATERS EMPOWER").

Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère ou copolymère de cyclopentadiène (en abrégé CPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymère ou copolymère de terpène, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère ou copolymère de coupe C9, les résines d'homopolymère ou copolymère d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines. Parmi les résines de copolymères ci-dessus sont plus préférentiellement utilisées celles choisies dans le groupe constitué par les résines de copolymère (D)CPD/ vinylaromatique, les résines de copolymère (D)CPD/ terpène, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C5, les résines de copolymère (D)CPD/ coupe C9, les résines de copolymère terpène/ vinylaromatique, les résines de copolymère terpène/ phénol, les résines de copolymère coupe C5/ vinylaromatique, les résines de copolymère coupe C9/ vinylaromatique, et les mélanges de ces résines.

Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. A titre de monomère vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'alpha- méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, les hydroxystyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinyle-aromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C₉ (ou plus généralement d'une coupe C₈ à C₁₀). De préférence, le composé vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.

Le taux de résine hydrocarbonée est préférentiellement compris entre 3 et 60 pce, plus préférentiellement entre 3 et 40 pce, notamment entre 5 et 30 pce.

Dans le cas où l'on souhaite augmenter la rigidité de la bande de roulement une fois expansée, sans réduire pour autant la teneur en plastifiant liquide ci-dessus, on pourra avantageusement incorporer des résines renforçantes (e.g. accepteurs et donneurs de méthylène) tels que décrites par exemple dans WO 02/10269 ou US 7,199,175.

La composition de caoutchouc thermo-expansible peut également contenir des activateurs de couplage lorsqu'un agent de couplage est utilisé, des agents de recouvrement de la charge inorganique lorsqu'une charge inorganique est utilisée, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre (processabilité) 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 processabilité à l'état cru ; ces agents sont par exemple des hydroxysilanes ou des silanes hydrolysables tels que des alkyl-alkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

4.5. Fabrication des compositions

Les compositions de caoutchouc sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant par exemple deux phases de préparation successives selon une procédure générale connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, au cours de laquelle est incorporé notamment l'activateur d'expansion (acide carboxylique), suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle sont incorporés l'agent d'expansion et le système de réticulation ou vulcanisation.

Un procédé utilisable pour la fabrication de telles compositions de caoutchouc comporte par exemple et de préférence les étapes suivantes :

- incorporer dans un mélangeur, à l'élastomère ou au mélange d'élastomères, au moins la charge et l'acide carboxylique en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- puis incorporer l'agent d'expansion (carbonate ou hydrogénocarbonate de Na ou K) au mélange ainsi obtenu et refroidi, en malaxant thermo mécaniquement le tout jusqu'à atteindre une température maximale inférieure à 100 C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;
- extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

A titre d'exemple, on introduit au cours de la première phase non-productive, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception de l'agent d'expansion et du système de réticulation. Après travail

thermomécanique, tombée et refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors, de préférence dans cet ordre, l'agent d'expansion, puis le retardateur de vulcanisation (si un tel composé est utilisé), enfin le reste du système de vulcanisation (e.g. soufre et accélérateur) à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ;
5 le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A
10 ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive 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 5 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 8 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 accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le
20 groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

L'acide carboxylique ayant comme effet possible celui de réduire le délai d'induction (c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation) lors de la cuisson de la composition, on pourra utiliser avantageusement un retardateur de vulcanisation permettant de contrecarrer ce phénomène, et d'offrir ainsi à la composition de caoutchouc le temps
30 nécessaire pour une expansion complète avant sa vulcanisation.

Le taux de ce retardateur de vulcanisation est de préférence compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement entre 1 et 5 pce, en particulier entre 1 et 3 pce.

Les retardateurs de vulcanisation sont bien connus de l'homme du métier. On peut citer par exemple le N-cyclohexylthiophthalimide commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par la société Lanxess, le N-(trichlorométhylthio)benzène-sulfonamide commercialisé sous dénomination « Vulkalent E/C » par Lanxess, ou encore l'anhydride phthalique commercialisé sous dénomination « Vulkalent B/C » par Lanxess. De manière préférentielle, on utilise le N-
40 cyclohexylthiophthalimide (en abrégé « CTP »).

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caracterisation au laboratoire, ou encore calandree ou extrudee sous la forme d'une bande de roulement thermo-expansible.

5

A l'etat cru (i.e., non vulcanise) et donc non expande, la densite ou masse volumique notee D_1 de la composition de caoutchouc thermo-expansible est de preference comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, plus preferentiellement comprise dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.

10 La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de maniere connue à une temperature generalement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la temperature de cuisson, du systeme de vulcanisation adopte et de la cinetique de vulcanisation de la composition considerée.

15 C'est au cours de cette etape de vulcanisation que l'agent d'expansion va liberer une quantite de gaz importante, conduire à la formation de bulles dans la composition de caoutchouc mousse et finalement à son expansion.

20 A l'etat cuit (i.e., vulcanise), la densite notee D_2 de la composition de caoutchouc une fois expandee (i.e., à l'etat de caoutchouc mousse) est comprise de preference entre 0,700 à 1,000 g/cm³, plus preferentiellement comprise dans un domaine de 0,750 à 0,950 g/cm³.

Son taux d'expansion volumique note T_E (exprime en %) est de preference compris entre 20% et 75%, plus preferentiellement dans un domaine de 25 à 60%, ce taux d'expansion T_E etant
25 calcule de maniere connue à partir des densites D_1 et D_2 ci-dessus, comme suit :

$$T_E = [(D_1/D_2) - 1] \times 100.$$

30 5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La composition de caoutchouc thermo-expansible precedemment decrite est avantageusement utilisable dans les bandes de roulement de pneumatiques hiver pour tout type de vehicule, en particulier dans les pneumatiques pour vehicules tourisme, comme demontre dans les essais
35 qui suivent.

Pour les besoins de ces essais, tout d'abord deux compositions de caoutchouc (notees C-0 et C-1) ont ete preparees dont la formulation est donnee dans le tableau 1 (taux des differents produits exprime en pce). La composition C-0 est la composition temoin ; la composition C-1
40 est celle conforme à l'invention, elle comporte en plus l'agent d'expansion

(hydrogénocarbonate de sodium) et l'acide carboxylique (acide citrique) associé, ainsi qu'un retardateur de vulcanisation (CTP). Le taux de plastifiant liquide a été ajusté (fortement réduit) dans la composition C-1 afin de maintenir la rigidité après cuisson au même niveau que celui de la composition témoin C-0 (dureté Shore A égale à environ 51 ± 1 , mesurée conformément à la norme ASTM D 2240-86).

Pour la fabrication de ces compositions, on a procédé de la manière suivante: on a introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve était d'environ 60°C , successivement la charge renforçante, l'élastomère diénique (coupage NR et BR), l'acide carboxylique pour la composition C-1, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation et de l'agent d'expansion ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape d'environ 2 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 150°C . On a récupéré le mélange ainsi obtenu, on l'a refroidi à 50°C environ puis on a incorporé l'agent d'expansion (hydrogénocarbonate de Na), le retardateur de vulcanisation (CTP), ensuite l'accélérateur sulfénamide et le soufre sur un mélangeur externe (homofinisiteur) à 30°C , en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes.

Les compositions C-0 et C-1 ainsi préparées, utilisables directement comme bandes de roulement de pneus tourisme hiver, ont été ensuite vulcanisées sous presse, et leurs propriétés mesurées avant et après cuisson (voir tableau 2 annexé): pour une dureté Shore équivalente, la composition de caoutchouc selon l'invention présente après cuisson, une fois à l'état de caoutchouc mousse (i.e., expansée), une densité nettement réduite correspondant à un taux d'expansion volumique particulièrement élevé, d'environ 30%.

Ces deux compositions ont été ensuite soumises à un test laboratoire consistant à mesurer leur coefficient de friction sur glace.

Le principe repose sur un patin de composition de caoutchouc glissant à une vitesse donnée (par exemple égale à 5 km/h) sur une piste de glace (température de la glace fixée à -2°C) avec une charge imposée (par exemple égale à 3 kg/cm^2). On mesure les forces générées dans le sens de l'avancement (F_x) du patin et perpendiculaire à l'avancement (F_z) ; le rapport F_x/F_z détermine le coefficient de friction de l'éprouvette sur la glace.

Le principe de ce test est bien connu de l'homme du métier (voir par exemple demandes de brevet EP 1052270, EP 1505112 et WO 2010/009850). Il permet d'évaluer, dans des conditions représentatives, l'adhérence sur glace fondante qui serait obtenue lors d'un essai de roulage sur un véhicule équipé de pneumatiques dont la bande de roulement est constituée des mêmes compositions de caoutchouc.

Les résultats sont exprimés dans le tableau 3, une valeur supérieure à celle de la composition témoin (C-0), arbitrairement fixée à 100, indiquant un résultat amélioré c'est-à-dire une aptitude à une distance de freinage plus courte.

- 5 Ces résultats du tableau 3 démontrent bien, pour la composition C-1 selon l'invention comparée à la composition témoin C-0, une augmentation notable du coefficient de friction à l'état neuf comme à l'état partiellement usé (volontairement érodé de manière à retirer 1 mm d'épaisseur), et donc une amélioration d'adhérence sur glace, ceci grâce à l'utilisation combinée de l'agent d'expansion spécifique et de l'acide carboxylique associé, aux taux élevés
10 préconisés.

- Suite à ces premiers essais, d'autres compositions de caoutchouc notées C-2 et C-3 ont été préparées destinées à être utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques tourisme hiver à carcasse radiale, notés respectivement P-2 (pneus témoins) et P-3 (pneus conformes à
15 l'invention), de dimensions 205/65 R15, conventionnellement fabriqués et en tous points identiques, hormis les compositions de caoutchouc constitutives de leur bande de roulement.

- La formulation (taux en pce) de ces deux compositions est donnée au tableau 4 ; comme précédemment, le taux de plastifiant liquide a été réduit dans la composition C-3 afin de
20 maintenir la rigidité après cuisson au même niveau que celui de la composition témoin C-2. Leurs propriétés ont été mesurées avant et après cuisson (tableau 5 annexé) : pour une dureté Shore équivalente, la composition de caoutchouc selon l'invention présente après cuisson, une fois à l'état de caoutchouc mousse (i.e., expansée), une densité nettement réduite correspondant à un taux d'expansion volumique particulièrement élevé, d'environ 35%.

- 25 Tous les pneumatiques ont été montés à l'avant et à l'arrière d'un véhicule automobile ("Honda Civic") équipé d'un système de freinage antiblocage (système ABS), sous pression de gonflage nominale, et on leur a fait d'abord subir un roulage sur circuit (d'environ 9000 km), sur un sol sec, pour rodage et début d'usure.

- 30 Ensuite les pneumatiques neufs (non rodés) et rodés ont été soumis au test d'adhérence sur glace tel que décrit au paragraphe ci-après, selon différentes conditions de température.

- On mesure dans ce test la distance nécessaire pour passer de 20 à 5 km/h lors d'un freinage
35 longitudinal brutal (ABS activé) sur une piste recouverte de glace. Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une distance de freinage plus courte.

Les résultats des tests de roulage sont rapportés dans le tableau 6 pour les pneus neufs et les pneus rodés, en unités relatives, la base 100 étant retenue pour les pneus témoins P-2 (pour rappel, une valeur supérieure à 100 indique une performance améliorée).

- 5 On constate que le freinage sur glace fondante (-3°C) est notablement amélioré pour les pneus conformes à l'invention (P-2) et ce, d'ores et déjà sur les pneumatiques neufs, puisque que l'on constate une amélioration de 7%. Néanmoins, c'est après rodage que l'avantage de l'invention est particulièrement visible puisque le freinage est amélioré de 40% sur le même type de glace (à -3°C).

10

Les résultats montrent par ailleurs que la présente invention demeure également très avantageuse même à plus basse température (-7°C) puisque le freinage est amélioré de 20% dans ce deuxième cas. C'est bien, au passage, la démonstration que l'adhérence sur glace fondante est une problématique spécifique qui nécessite des solutions bien spécifiques.

15

Tableau 1

Composition N°:	C-0	C-1
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	5	5
noir de carbone (5)	5	5
agent d'expansion (6)	-	12.5
acide carboxylique (7)	-	5.5
plastifiant liquide (8)	60	20
DPG (9)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (10)	2	2
soufre	2	2
accélérateur (11)	1.7	1.7
retardateur (12)	-	1.5

- (1) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
 (2) caoutchouc naturel (peptisé) ;
 (3) silice « Ultrasil 7000 » de la société Degussa, type "HDS"
 (BET et CTAB : environ 160 m²/g);
 (4) agent de couplage TESPT (« Si69 » de la société Degussa) ;
 (5) grade ASTM N234 (société Cabot) ;
 (6) hydrogénocarbonate de sodium (« Cellmic 266 » de la société Sankyo Kasei) ;
 (7) acide citrique (société Kanto Kagaku) ;
 (8) huile MES (« Catenex SNR » de la société Shell) ;
 (9) diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
 (10) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine
 (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys);
 (11) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide
 (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
 (12) CTP (N-cyclohexylthiophthalimide ; « Vulkalent G » de la société Lanxess).

Tableau 2

Composition testée :	C-0	C-1
Densité avant cuisson	1.14	1.21
Densité après cuisson	1.14	0.92
Taux d'expansion volumique (%)	0	30

Tableau 3

Composition testée :	C-0	C-1
Friction sur glace (-2°C) ⁽¹⁾	100	109
Friction sur glace (-2°C) ⁽²⁾	100	120

⁽¹⁾ patin de gomme à l'état neuf

⁽²⁾ patin de gomme à l'état partiellement usé

Tableau 4

Composition N°:	C-2	C-3
BR (1)	60	60
NR (2)	40	40
silice (3)	80	80
agent de couplage (4)	6.4	6.4
noir de carbone (5)	5	5
agent d'expansion (6)	-	12.5
acide carboxylique (7)	-	7.2
plastifiant liquide (8)	55	35
DPG (9)	1.5	1.5
ZnO	1.2	1.2
acide stéarique	1	1
cire anti-ozone	1.5	1.5
antioxydant (10)	2	2
soufre	2	2
accélérateur (11)	1.7	1.7
retardateur (12)	-	1.5

(1) à (12) : idem tableau 1

5

Tableau 5

Composition testée :	C-2	C-3
Densité avant cuisson	1.14	1.18
Densité après cuisson	1.15	0.87
Taux d'expansion volumique (%)	0	35

10

Tableau 6

Pneus testés :	P-2	P-3
Freinage sur glace (-3°C) ⁽¹⁾	100	107
Freinage sur glace (-3°C) ⁽²⁾	100	140
Freinage sur glace (-7°C) ⁽¹⁾	100	104
Freinage sur glace (-7°C) ⁽²⁾	100	123

⁽¹⁾ pneus à l'état neuf⁽²⁾ pneus après rodage

15

REVENDICATIONS

- 5 1. Pneumatique dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins un élastomère diénique, plus de 50 pce d'une charge renforçante, entre 5 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogéno-
10 carbonate de sodium ou potassium, entre 2 et 20 pce d'un acide carboxylique dont la température de fusion est comprise entre 60°C et 220°C, la teneur totale en (hydrogéno)carbonate et acide carboxylique étant supérieure à 10 pce.
- 15 2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel 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.
3. Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel ladite composition de caoutchouc comporte 50 à 100 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.
- 20 4. Pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le caoutchouc naturel ou le polyisoprène de synthèse est utilisé en coupage avec au plus 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 25 5. Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel ladite composition comporte 50 à 100 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
6. Pneumatique selon la revendication 5, dans lequel le polybutadiène est utilisé en coupage avec au plus 50 pce de caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.
- 30 7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge renforçante comporte une charge inorganique, du noir de carbone ou un mélange de charge inorganique et de noir de carbone.
- 35 8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le taux de charge renforçante est compris entre 50 et 150 pce, de préférence compris dans un domaine de 70 à 120 pce.
9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un agent plastifiant liquide à 20°C, à un taux

tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide est supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 2,5.

5 **10.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le taux de carbonate ou hydrogénocarbonate est compris entre 8 et 20 pce.

11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le taux d'acide carboxylique est compris entre 2 et 15 pce.

10 **12.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la teneur totale en (hydrogéo)carbonate et acide carboxylique est supérieure à 15 pce, de préférence comprise entre 15 et 40 pce.

15 **13.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la température de fusion de l'acide carboxylique est comprise entre 100°C et 200°C, de préférence entre 120 et 180°C.

14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le pKa de l'acide carboxylique est supérieur à 1, de préférence compris entre 2,5 et 12.

20 **15.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel l'acide carboxylique comporte, le long de sa chaîne hydrocarbonée, de 2 à 22 atomes de carbone.

25 **16.** Pneumatique selon la revendication 15, dans lequel l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide béhénique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimellique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide benzoïque, l'acide tartrique, l'acide malique, l'acide maléique, l'acide glycolique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide salicylique, l'acide phtalique, l'acide citrique et les mélanges de ces
30 acides.

17. Pneumatique selon la revendication 16, dans lequel l'acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par l'acide malique, l'acide α -cétoglutarique, l'acide citrique, l'acide stéarique et les mélanges de ces acides.

35 **18.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un retardateur de vulcanisation, de préférence à un taux compris entre 0,5 et 10 pce.

19. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc thermo-expansible est comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, de préférence dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.

5 **20.** Pneumatique à l'état vulcanisé, obtenu après cuisson d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

21. Pneumatique selon la revendication 20, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc une fois expansée est comprise entre 0,700 et 1,000 g/cm³, de préférence dans un
10 domaine de 0,750 à 0,950 g/cm³.

22. Pneumatique selon les revendications 20 ou 21, dans lequel le taux d'expansion volumique de la couche de caoutchouc une fois expansée est compris entre 20 et 75%, de préférence dans un domaine de 25 à 60%.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B60C1/00 C08L9/00 C08K3/26 C08K5/09 C08L21/00
ADD. C08L7/00

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 042 549 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 1 April 2009 (2009-04-01) claims 8-14; examples 8-14 -----	1-22
A	WO 2011/051203 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TANAKA MITSUE [JP]; P) 5 May 2011 (2011-05-05) claims 1-20; tables 4-6 -----	1-22
A	EP 0 599 643 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 1 June 1994 (1994-06-01) the whole document ----- -/-	1-22



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

23 August 2012

Date of mailing of the international search report

30/08/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Höfler, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 200252 Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-482469 XP002666198, & JP 2002 060548 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 26 February 2002 (2002-02-26) abstract</p> <p>-----</p>	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2042549	A1	01-04-2009	EP 2042549 A1 01-04-2009
		US 2009308513 A1	17-12-2009
		WO 2008004675 A1	10-01-2008

WO 2011051203	A1	05-05-2011	EP 2493976 A1 05-09-2012
		FR 2952645 A1	20-05-2011
		WO 2011051203 A1	05-05-2011

EP 0599643	A1	01-06-1994	DE 69302664 D1 20-06-1996
		DE 69302664 T2	02-10-1996
		EP 0599643 A1	01-06-1994
		US 5804645 A	08-09-1998

JP 2002060548	A	26-02-2002	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060213

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L9/00 C08K3/26 C08K5/09 C08L21/00 ADD. C08L7/00		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 2 042 549 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 1 avril 2009 (2009-04-01) revendications 8-14; exemples 8-14 -----	1-22
A	WO 2011/051203 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; TANAKA MITSUE [JP]; P) 5 mai 2011 (2011-05-05) revendications 1-20; tableaux 4-6 -----	1-22
A	EP 0 599 643 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 1 juin 1994 (1994-06-01) le document en entier ----- -/-	1-22
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">23 août 2012</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">30/08/2012</div>
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 <div style="text-align: center;">Höfler, Thomas</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Week 200252 Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-482469 XP002666198, & JP 2002 060548 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD) 26 février 2002 (2002-02-26) abrégé</p> <p>-----</p>	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060213

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2042549	A1	01-04-2009	EP 2042549 A1	01-04-2009
			US 2009308513 A1	17-12-2009
			WO 2008004675 A1	10-01-2008

WO 2011051203	A1	05-05-2011	EP 2493976 A1	05-09-2012
			FR 2952645 A1	20-05-2011
			WO 2011051203 A1	05-05-2011

EP 0599643	A1	01-06-1994	DE 69302664 D1	20-06-1996
			DE 69302664 T2	02-10-1996
			EP 0599643 A1	01-06-1994
			US 5804645 A	08-09-1998

JP 2002060548	A	26-02-2002	AUCUN	
