

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/104492 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/053 (2006.01)

SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand
Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/075798

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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 :
17 décembre 2012 (17.12.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1250225 10 janvier 2012 (10.01.2012) FR

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

(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), eurasiatique (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 : VEYLAND, Anne; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). ARAUJO DA SILVA, José Carlos; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

Publiée :

(74) Mandataire : COHEN, Sylvia; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux,

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



WO 2013/104492 A1

(54) Title : RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC

(57) Abstract : A rubber composition based on at least one diene elastomer, a reinforcing filler predominantly comprising a reinforcing inorganic filler, a coupling agent, a vulcanisation system, a polyol and less than one part of diphenylguanidine per hundred parts by weight of elastomer, the polyol being formed from carbon, hydrogen and oxygen atoms and comprising at least 3 carbon atoms and at least 3 hydroxy groups.

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement une charge inorganique renforçante, un agent de couplage, un système de vulcanisation, un polyol et moins d'une partie de diphenylguanidine pour cent parties en poids d'élastomère, le polyol étant constitué par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et comprenant au moins 3 atomes de carbone et au moins 3 groupements hydroxy.

Composition de caoutchouc

5 La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchoucs diéniques renforcées d'une charge inorganique renforçante, destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques.

10 Pour vulcaniser une composition de caoutchouc diénique renforcée d'une charge inorganique renforçante, on utilise un système de vulcanisation qui permet de régler le temps et la température de vulcanisation, pour in fine ajuster les propriétés de la composition de caoutchouc vulcanisée à l'usage qui en sera fait. Le système de vulcanisation comprend généralement au moins un accélérateur de vulcanisation, dit accélérateur primaire qui peut être utilisé conjointement avec un accélérateur secondaire. La combinaison de l'accélérateur primaire et de l'accélérateur secondaire doit permettre
15 d'accélérer la réaction de vulcanisation des compositions de caoutchouc diénique, donc de diminuer le temps de vulcanisation, ce qui est intéressant sur le plan de la productivité industrielle. Mais cette accélération de la vitesse de vulcanisation ne doit pas s'accompagner d'une vulcanisation prématurée (ou grillage) de la composition. Ce phénomène de vulcanisation prématurée, s'il se produit, est pénalisant dans les étapes de
20 préparation et de mise en forme de la composition de caoutchouc, en particulier le calandrage ou l'extrusion, étapes qui précèdent généralement l'étape de vulcanisation de la composition de caoutchouc diénique. En effet, le grillage peut conduire à de fortes élévations de viscosité des compositions de caoutchouc qui deviennent alors beaucoup plus difficiles à travailler et à mettre en œuvre industriellement. Donc le système de vulcanisation
25 composé d'un accélérateur primaire et d'un accélérateur secondaire doit satisfaire à ces deux exigences qui sont d'assurer une vitesse de vulcanisation suffisante pour diminuer le temps de vulcanisation et une sécurité au grillage.

30 Comme accélérateur secondaire, on utilise fréquemment la diphénylguanidine (DPG). On constate que l'emploi de DPG est quasi systématique dans les compositions de caoutchouc renforcées d'une charge inorganique, en particulier pour les taux de charges inorganiques élevées. La DPG est généralement utilisée à des taux d'au moins une partie pour cent parties en poids d'élastomère, pce, le plus souvent aux environs de deux pce.

35 Si la DPG, en tant qu'accélérateur secondaire, permet d'améliorer le rendement de vulcanisation, elle présente néanmoins l'inconvénient de réduire le temps de grillage (encore appelé « scorch time »).

Mais inversement une absence de DPG conduit à des rendements de vulcanisation plus faibles, ce qui a pour conséquence de diminuer les modules de la composition de caoutchouc diénique vulcanisée et par suite de détériorer ses propriétés finales.

- 5 Il est donc intéressant de disposer d'alternatives à l'utilisation de DPG qui permettent de conserver de bons rendements de vulcanisation des compositions à base de charge inorganique, en particulier pour les taux élevés de charge inorganique renforçante.

10 Dans les compositions renforcées de silice, il a été proposé dans les documents US 2010/0048775, US 7,605,201, US 6,753,374 et US 7,714,050 de remplacer en totalité ou en partie la DPG par une amine tertiaire ou un disulfure de thiurame seul ou au sein d'un mélange complexe.

15 Les Demanderesses ont aussi trouvé de façon surprenante une alternative pour réduire de façon très importante le taux de DPG utilisé, voire même de supprimer la présence de DPG dans les compositions de caoutchouc diénique renforcées d'une charge inorganique, tout en maintenant le rendement de vulcanisation et en préservant la sécurité au grillage, grâce à l'utilisation d'un polyol.

20 Par définition, un polyol (ou encore appelé polyalcool) est un composé chimique possédant plusieurs fonctions alcool -OH.

25 Ainsi un premier objet de l'invention est une composition de caoutchouc qui comprend au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement une charge inorganique renforçante, un agent de couplage, un système de vulcanisation, un polyol et moins d'une partie de diphénylguanidine pour cent parties en poids d'élastomère, le polyol étant constitué par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et comprenant au moins 3 atomes de carbone et au moins 3 groupements hydroxy.

30 Un second objet de l'invention est un procédé de préparation d'une telle composition.

Un troisième objet de l'invention est un produit semi-fini en caoutchouc, constitué en tout ou partie de la composition de caoutchouc renforcée telle que définie plus haut.

35 L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant au moins un produit semi-fini en caoutchouc, préférentiellement une bande de roulement, constitué en tout ou partie de la composition de caoutchouc renforcée telle que définie plus haut.

I. MESURES ET TESTS UTILISES

40

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées comme indiqué ci-après.

Temps de grillage :

- 5 - Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005 (1991). L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'un 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. Les temps de grillages T5 sont exprimés en base 100 par rapport à la valeur T5 du témoin.
- 10

Rhéométrie :

- 15 - Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation et permet ainsi de suivre le rendement de la vulcanisation. On mesure pour chaque composition ΔC la différence entre la valeur de couple maximum C_{max} et la valeur de couple minimum C_{min} . Les valeurs ΔC sont données en indice 100 par rapport à la composition témoin.
- 20

Propriétés dynamiques :

- 25 - Les propriétés dynamiques ΔG^* sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 2 mm d'épaisseur et de 79 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10 Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation crête-crête de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*). Pour le cycle retour, on indique l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,1 et 50% de déformation (effet Payne). Les écarts de module complexe ΔG^* sont exprimés en base 100 par rapport à la valeur ΔG^* du témoin. Une valeur inférieure à 100 indique une amélioration des propriétés d'hystérèse.
- 30
- 35

II- DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par

40

l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

II-1. Elastomère diénique :

5

Une caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comprendre au moins un élastomère diénique.

10

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

15

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

25

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

30

(a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylo aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

35

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

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

10 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C₁-C₅)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyloaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le
15 vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinyloaromatique.

20 Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore
25 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
30 silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778 ou US 6 013 718), des groupes alcoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6 503 973). Comme autres exemples d'élastomères
35 fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4
40 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier

ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise 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 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 (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Préférentiellement, l'élastomère diénique utilisé dans l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), 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) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de caoutchouc comprend au moins 50 pce d'un élastomère diénique synthétique, notamment choisi parmi les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, en particulier les SBR, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

II-2. Charge renforçante :

Une autre caractéristique essentielle de la composition de caoutchouc conforme à l'invention est de comprendre une charge renforçante comprenant majoritairement une charge
5 inorganique renforçante, c'est-à-dire la charge inorganique constitue plus de 50% en poids de la charge renforçante totale de la composition de caoutchouc.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou
10 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, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de
15 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.

A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium,
20 ou encore des oxydes de titane renforçants.

A titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante peut être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge
25 renforçante est recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporte 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. A ce titre conviennent également les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination
30 « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de billes. Bien
35 entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, la charge inorganique renforçante comprend de 50 à 100% en poids de silice. Encore plus préférentiellement la silice constitue 100% de la charge inorganique renforçante. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier.

5

Selon un mode de réalisation particulier, à cette charge inorganique renforçante peut être ajoutée une charge organique. Comme charge organique, on préfère un noir de carbone.

10

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772.

15

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.

20

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (en particulier de la silice ou un mélange de silice et de noir de carbone) est compris entre 30 et 200 pce. En deçà de 30 pce, le renforcement de la composition de caoutchouc est insuffisant pour apporter un niveau de cohésion ou de résistance à l'usure adéquats du composant caoutchouteux du pneumatique comprenant cette composition. De manière encore plus préférentielle, le taux de charge renforçante totale est d'au moins 50 pce et au plus de 150 pce. Au-delà de 150 pce, il existe un risque d'augmentation de l'hystérèse et donc de la résistance au roulement des pneumatiques. Pour cette raison, le taux de charge renforçante totale varie plus préférentiellement dans un domaine allant de 50 à 120 pce, notamment pour un usage dans une bande de roulement de pneumatique.

30

Selon un mode de réalisation préférentiel, le taux de charge inorganique renforçante, en particulier de silice, est supérieur à 50 pce, plus préférentiellement supérieur à 80 pce.

35

Le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0.5 et 20 pce, notamment entre 2 et 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante.

II- 3 – Agent de couplage :

5 La composition de caoutchouc conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique essentielle de comprendre un agent de couplage.

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 WO 03/002648 (ou US 2005/016651) et WO 03/002649 (ou US 2005/016650).

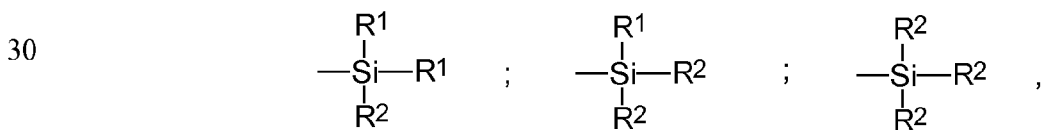
Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

20 (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 C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;

- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:



dans lesquelles :

35 - les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

40 - les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxy en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₈ et cycloalkoxy en C₅-C₈, plus

préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

5 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 alkoxy silanes disulfurés (x = 2).

10 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), 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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le
15 disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

20 A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxy silane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R² = OH dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210),
25 et WO2007/061550, 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
30 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, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

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

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

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

5

II- 4 – Polyol :

La composition de caoutchouc conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique essentielle de comprendre un polyol qui est constitué par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qui comprend au moins 3 atomes de carbone et au moins 3 groupements hydroxy.

10

Il est compris dans la définition du polyol que le polyol est constitué exclusivement par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le polyol ne contient pas des fonctions oxygénées autres que des fonctions alcool, c'est-à-dire que le polyol est exempt de fonction éther, ester, acide, acétal, héli-acétal, orthoester, cétone, peroxyde, époxy.

20

Selon un mode de réalisation préférentiel, deux groupements hydroxy du polyol forment un 1,2-diol ou un 1,3-diol.

Préférentiellement le polyol est un triol, c'est-à-dire il contient exactement trois fonctions alcool. Plus préférentiellement le polyol est un alcane triol, c'est-à-dire un alcane dont trois atomes d'hydrogène sont substitués chacun par une fonction alcool.

25

Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré, le polyol est choisi parmi le triméthylpropane, le triméthyloléthane et leur mélange.

Le polyol est utilisé préférentiellement à un taux allant de 0.5 pce à 6 pce. L'ajout de polyol en deçà de 0.5 pce est sans effet sur les propriétés de vulcanisation. Au-delà de 6 pce de polyol, on observe un effet plastifiant qui diminue la rigidité de la composition de caoutchouc à l'état cuit, ce qui peut entraîner une modification des performances du pneumatique contenant une telle composition de caoutchouc. Encore plus préférentiellement, le taux de polyol est compris dans un domaine allant de 1 à 4 pce, avantageusement de 1 à 3 pce, ce qui permet d'optimiser à la fois le rendement de vulcanisation et la sécurité au grillage.

30

L'utilisation de polyol conforme à l'invention permet d'utiliser moins de 1 pce de DPG, préférentiellement moins de 0.7 pce de DPG. Sans préjudice pour le rendement de vulcanisation, la DPG peut même être supprimée de la composition de caoutchouc.

40

Les taux respectifs de DPG et de polyol peuvent être adaptés au cas d'espèce selon la cinétique de cuisson et le temps de grillage souhaités en restant dans les plages précitées. Ces choix sont conditionnés par les caractéristiques intrinsèques de chaque composition de caoutchouc, à savoir par exemple son taux de silice, son taux de caoutchouc synthétique et sa viscosité à l'état cru.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition contient moins de 1 pce, préférentiellement moins de 0.7 pce de tout dérivé de la guanidine. De préférence, elle est dépourvue de tout dérivé de la guanidine. On entend par dérivé de la guanidine tout composé qui contient le radical divalent -HN-C(=NH)-NH- .

II-5 –Système de vulcanisation

La composition de caoutchouc conforme à l'invention a aussi pour autre caractéristique essentielle de comprendre un système de vulcanisation.

Le système de vulcanisation est à base de soufre (d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), 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"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD") et les mélanges de ces composés.

II-6 – Additifs divers

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

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des mélanges externes d'articles finis en caoutchouc tels que des pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques (e.g., huiles paraffiniques, naphthéniques hydrogénées, huiles MES ou TDAE), des huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters (par exemple les trioléates de glycérol), des charges autres que celles précitées, par exemple des charges lamellaires, des résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269, un système de réticulation à base de peroxyde et/ou de bismaléimides. Les résines plastifiantes hydrocarbonées citées ci-dessus sont des polymères bien connus de l'homme du métier et sont à base essentiellement à base de carbone et d'hydrogène, mais peuvent comporter d'autres types d'atomes.

II-7 – Fabrication du pneumatique :

Le procédé conforme à l'invention pour préparer la composition de caoutchouc conforme à l'invention comprend les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement l'élastomère diénique, la charge renforçante, le polyol et les autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite le système de vulcanisation ;

- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C pour obtenir une composition de caoutchouc.

5 La composition de caoutchouc conforme à l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement 10 inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de vulcanisation.

15 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, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé comme composant caoutchouteux pour la confection du pneumatique.

20 Ainsi selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de caoutchouc conforme à l'invention constitue en partie ou en totalité un article semi-fini en caoutchouc pour pneumatique, la composition de caoutchouc pouvant être soit à l'état cru (avant vulcanisation), soit à l'état cuit (après vulcanisation).

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

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III-1 Préparation des compositions de caoutchouc

30 On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, les élastomères diéniques (mélange de BR et de SBR), la silice, le silane, le polyol, le cas échéant la DPG, et les divers autres ingrédients comme l'antioxydant, l'anti-ozonant, les 35 activateurs de vulcanisation à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide sur un mélangeur externe (homo-finisser) 40 à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, ou extrudées sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, pour obtenir un flanc.

III-2. Essais

Trois compositions A, B et C ont été fabriquées conformément au procédé détaillé dans le paragraphe précédent. Ces compositions détaillées dans le tableau 1 suivant (où les quantités sont exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère), diffèrent les uns des autres par leurs quantités respectives de DPG et de polyol, le triméthylolpropane (TMP). Plus précisément elles diffèrent en ce que :

- la composition témoin A, composition conventionnelle pour pneumatique, contient 1.65 pce de DPG et est exempt de polyol ;
- la composition B conforme à l'invention contient un taux réduit de DPG, soit 0.65 pce, et 2 pce de TMP ;
- la composition C conforme à l'invention est exempte de DPG et contient 2 pce de TMP.

On mesure pour les trois compositions A, B et C le temps de grillage T5, l'écart de module complexe ΔG^* ainsi que la différence entre la valeur de couple maximum Cmax et la valeur de couple minimum Cmin, ΔC . Les valeurs sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 1

	A	B	C
SBR (1)	55	55	55
SBR (2)	45	45	45
N234	5	5	5
Silice (3)	100	100	100
Plastifiant (4)	35	35	35
Plastifiant (5)	20	20	20
Cire anti ozonante	1.5	1.5	1.5
6-PPD (6)	2.0	2.0	2.0
Silane (7)	8.0	8.0	8.0
Acide stéarique	2.0	2.0	2.0
ZnO	2.0	2.0	2.0
CBS (8)	2.1	2.1	2.1
Soufre	1.5	1.5	1.5
DPG (9)	1.65	0.65	0
TMP (10)	0	2	2

1. SBR avec 41% de motif styrène et 24% de motif 1,2 de la partie butadiénique
2. SBR avec 29% de motif styrène et 78% de motif 1,4-trans de la partie butadiénique
3. Silice « Zeosil 1165 MP » de la société Rhodia type « HDS »
4. Huile TDAE (« Viva Tec500" de la société Klaus Dahleke)
5. Résine polylimonène « Dercolyte L120 » de la société DRT
6. Santoflex de la société Flexsys (N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine)
7. TESPT "Si69" de la société Degussa
8. Santocure de Flexsys (N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide)
9. Perkacit de la société Flexsys
10. Triméthylolpropane.

Tableau 2

	A	B	C
DPG	1.65	0.65	0
TMP	0	2	2
T5	100	133	151
ΔG^*	100	101	96
ΔC dNm	24	23	23

- 40 Les compositions B et C conformes à l'invention présentent une valeur ΔC mesurée à 23 dNm pour B et C contre 24 dNm pour la composition témoin A. Ces valeurs traduisent un

rendement de vulcanisation du même ordre de grandeur pour les compositions A, B et C. Il est remarquable de noter que ces résultats sont obtenus sans être au détriment de la sécurité au grillage, puisque les valeurs du temps de grillage des compositions B et C sont bien supérieures à celle de la composition témoin A. Par ailleurs ces résultats sont obtenus
5 sans pénalisation de l'hystérèse par rapport à la composition témoin A, puisque les valeurs ΔG^* sont du même ordre de grandeur pour B et même inférieure pour C.

A partir de la comparaison de B avec A on montre qu'il est possible de réduire fortement le taux de DPG dans la composition de caoutchouc sans qu'il y ait une incidence sur le
10 rendement de vulcanisation, tout en préservant la sécurité au grillage.

A partir de la comparaison de C avec B, on note qu'on parvient à supprimer complètement la DPG de la composition de caoutchouc sans pénaliser le rendement de vulcanisation tout en maintenant la sécurité au grillage et en diminuant aussi l'hystérèse.

15 Ces résultats sont particulièrement étonnants car au regard de l'état de la technique une diminution de la DPG et a fortiori la suppression de la DPG dans les compositions renforcées d'une charge inorganique, notamment de silice, s'accompagne d'une détérioration du rendement de vulcanisation. La solution qui permet d'atteindre ces résultats, est d'autant plus remarquable qu'elle fait preuve de simplicité puisqu'elle ne modifie en rien
20 le procédé de fabrication des compositions de caoutchouc.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition de caoutchouc qui comprend au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement une charge inorganique renforçante, un agent de couplage, un système de vulcanisation, un polyol et moins d'une partie de diphénylguanidine pour cent parties en poids d'élastomère, le polyol étant constitué par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et comprenant au moins 3 atomes de carbone et au moins 3 groupements hydroxy.
- 10 2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que le taux de diphénylguanidine est inférieur à 0.7 partie pour cent parties en poids d'élastomère, pce.
- 15 3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est dépourvue de diphénylguanidine.
- 20 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que 2 groupements hydroxy du polyol forment un 1,2-diol ou un 1,3-diol.
- 25 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polyol est un triol, préférentiellement un alcanetriol.
- 30 6. Composition de caoutchouc selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyol est choisi parmi le triméthylpropane, le triméthyloléthane et leur mélange.
- 35 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyol est utilisé à un taux allant de 0.5 pce à 6 pce, préférentiellement de 1 à 4 pce.
- 40 8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le taux de charge inorganique renforçante est supérieur à 50 pce.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la charge inorganique est constituée de 50 à 100% en poids de silice, préférentiellement de 100% en poids de silice.
10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est choisi parmi les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiènes, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- 5 11. Composition de caoutchouc selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est constitué d'au moins 50 pce d'un élastomère diénique synthétique.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 1 pce, préférentiellement moins de 0.7 pce de tout dérivé de la guanidine.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle est dépourvue de tout dérivé de la guanidine.
- 15 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que l'agent de couplage est un organosilane ou un polyorganosiloxane au moins bifonctionnel.
- 20 15. Procédé de préparation d'une composition de caoutchouc qui comprend au moins un élastomère diénique, une charge renforçante comprenant majoritairement une charge inorganique renforçante, un agent de couplage, un système de vulcanisation, un polyol et moins d'une partie de diphénylguanidine pour cent parties d'élastomère, le polyol étant constitué par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et comprenant au moins 3 atomes de carbone et au moins 3 groupements hydroxy, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- 25 • malaxer thermomécaniquement l'élastomère diénique, la charge renforçante, le polyol et les autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
 - incorporer ensuite le système de vulcanisation ;
 - 30 • malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C pour obtenir une composition de caoutchouc.
16. Procédé de préparation selon la revendication 15, caractérisé en ce que 2 groupements hydroxy du polyol forment un 1,2-diol ou un 1,3-diol.
- 35 17. Produit semi-fini en caoutchouc constitué en partie ou en totalité d'une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.
- 40 18. Pneumatique comprenant au moins un produit semi-fini en caoutchouc selon la revendication 17.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/075798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/053
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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	US 2010/048775 A1 (MIHARA SATOSHI [JP] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) claims; examples -----	1-18

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 12 March 2013	Date of mailing of the international search report 21/03/2013
--	--

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 Devriese, Karel
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/075798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2010048775	A1	25-02-2010	CN 101616981 A	30-12-2009
			DE 112007003366 T5	25-03-2010
			JP 4297973 B2	15-07-2009
			US 2010048775 A1	25-02-2010
			WO 2008102513 A1	28-08-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/075798

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/053 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) 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	US 2010/048775 A1 (MIHARA SATOSHI [JP] ET AL) 25 février 2010 (2010-02-25) revendications; exemples -----	1-18
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 mars 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/03/2013
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 Devriese, Karel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/075798

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2010048775	A1	25-02-2010	CN 101616981 A	30-12-2009
			DE 112007003366 T5	25-03-2010
			JP 4297973 B2	15-07-2009
			US 2010048775 A1	25-02-2010
			WO 2008102513 A1	28-08-2008
