

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128224 A1

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2020 (25.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08F 210/02* (2006.01)
B60C 11/00 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23, Place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/052996

(72) Inventeurs : **MERINO LOPEZ, José** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **ARAUJO DA SILVA, José Carlos** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **CROCHET, Aurore** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **HENNEBERT, Guillaume** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des

(22) Date de dépôt international :
10 décembre 2019 (10.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1873877 21 décembre 2018 (21.12.2018) FR

(54) Title: TREAD FOR A TYRE

(54) Titre : BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE

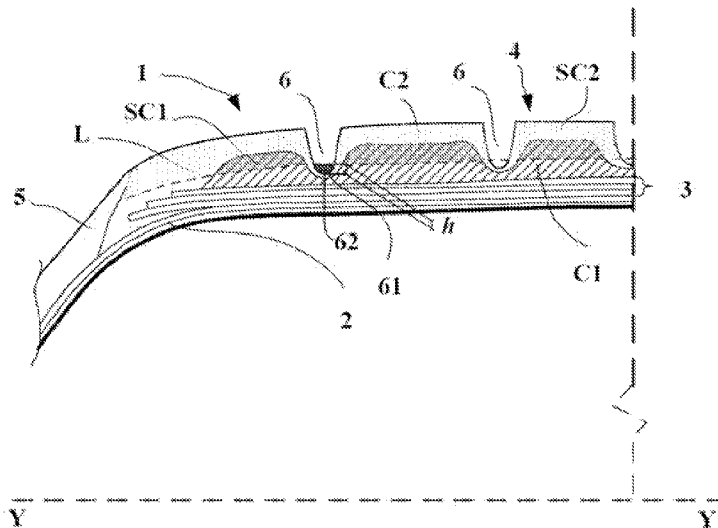


Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is a tyre having a rubbery tread comprising a first radially inner layer C1 and a second radially outer layer C2, the first and second layers being intended to be in contact with driving ground when in a new condition or in a used condition, in which the rubbery compositions of the first layer C1 and the second layer C2 comprise more than 50 phr of an ethylene copolymer and a 1,3-diene, a reinforcing filler and a plasticising system, the 1,3-diene being 1,3-butadiene or isoprene and the ethylene units in the copolymer representing more than 50 mol% of all the monomer units of the copolymer and in which the ratio K between the dynamic shear modulus of the rubbery composition of the first layer C1 and the dynamic shear modulus of the rubbery composition of the second layer C2 is greater than 1.1, the dynamic shear moduli being measured at 60°C during a temperature sweep at an imposed stress of



WO 2020/128224 A1

Carnes-Déchaux, CBS/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) **Mandataire : DESBORDES, Guillaume** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carnes-Déchaux, CBS/CORP/J/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

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

0.7 MPa and at a frequency of 10 Hz.

(57) **Abbrégé** : Pneumatique ayant une bande de roulement caoutchouteuse comportant une première couche C1 radialement intérieure et une deuxième couche C2 radialement extérieure, les première et deuxième couches étant destinées à être en contact avec un sol de roulage à l'état neuf ou à l'état usé, dans lequel les compositions caoutchouteuses des première couche C1 et deuxième couche C2 comprennent plus de 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, une charge renforçante et un système plastifiant, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène et les unités éthylène dans ledit copolymère représentant plus de 50 % en mole de l'ensemble des unités monomères dudit copolymère et dans lequel le rapport K entre le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 et le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la deuxième couche C2 est supérieur à 1,1, les modules de cisaillement dynamiques étant mesurés à 60°C lors d'un balayage en température à une contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz.

Bande de roulement pour pneumatique

Domaine de l'invention

5 [001] La présente invention a pour objet un pneumatique pour véhicules, et, en particulier, la bande de roulement d'un pneumatique pour véhicule.

État de la technique

10 [002] Un pneumatique ayant une géométrie de révolution par rapport à un axe de rotation, la géométrie du pneumatique est généralement décrite dans un plan méridien contenant l'axe de rotation du pneumatique. Pour un plan méridien donné, les directions radiale, axiale et circonférentielle désignent respectivement les directions perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique, parallèle à l'axe de rotation du pneumatique et perpendiculaire au plan méridien. Les expressions « radialement », « axialement » et « circonférentiellement » signifient respectivement « selon la direction radiale », « selon la direction axiale » et « selon la direction circonférentielle ».

15 [003] Par « radialement intérieur, respectivement radialement extérieur », on entend « plus proche, respectivement plus éloigné de l'axe de rotation du pneumatique ». Par « axialement intérieur, respectivement axialement extérieur », on entend « plus proche, respectivement plus éloigné du plan équatorial du pneumatique », le plan équatorial du pneumatique étant le plan passant par le milieu de la surface de roulement du pneumatique et perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique.

20 [004] La bande de roulement est la partie du pneumatique destinée à venir en contact avec le sol par l'intermédiaire d'une surface de roulement et s'étendant radialement depuis une surface de fond jusqu'à la surface de roulement, axialement depuis un premier bord jusqu'à un deuxième bord de bande de roulement définissant la largeur axiale de la bande de roulement, et circonférentiellement sur toute la périphérie du pneumatique. La bande de roulement, que le pneumatique soit destiné à équiper un véhicule de tourisme ou un véhicule poids lourd, est pourvue d'une sculpture comprenant notamment des éléments de sculpture ou blocs élémentaires délimités par diverses rainures principales, longitudinales ou circonférentielles, transversales ou encore obliques, les blocs élémentaires pouvant en outre comporter diverses incisions ou lamelles plus fines. Les rainures constituent des canaux destinés à évacuer l'eau lors d'un roulage sur sol mouillé.

30 [005] Radialement à l'intérieur de la bande de roulement un pneumatique de type radial comprend une armature de renforcement, constituée d'une armature de sommet et d'une armature de carcasse radiale radialement intérieure à l'armature de sommet. L'armature de sommet comprend au moins une couche de sommet constituée par des éléments de renforcement ou renforts enrobés par un mélange caoutchouteux et parallèles entre eux.

L'armature de carcasse radiale comprend au moins une couche de carcasse constituée par des renforts enrobés par un mélange caoutchouteux, parallèles entre eux et orientés sensiblement radialement, c'est-à-dire formant, avec la direction circonférentielle, un angle compris entre 85° et 95°.

5 **[006]** Les compositions caoutchouteuses des bandes de roulement des pneumatiques sont spécialisées pour les performances de contact avec un sol de roulage, et ceci jusqu'à l'usure réglementaire des pneumatiques. La bande de roulement d'un pneumatique est responsable d'une grande partie de la résistance au roulement de ce pneumatique. Cette contribution est bien entendu très variable en fonction de la
10 conception du pneumatique, mais un ordre de grandeur de l'ordre de 50 % peut être atteint.

[007] Il est habituel d'adapter les matériaux les plus proches des nappes de l'armature de sommet du pneumatique, pour, entre autres, minimiser la résistance au roulement, par exemple avec l'introduction d'une sous-couche faiblement hystérétique. Il est à noter
15 qu'une sous-couche ne vient pas au contact avec le sol de roulage pendant la durée réglementaire de vie du pneumatique.

[008] Il est possible aussi de spécialiser davantage les matériaux de la bande de roulement. On peut avoir deux natures différentes de compositions caoutchouteuses dans l'épaisseur de la bande de roulement. Le document EP0869016 A2 présente une telle
20 bande de roulement avec une première couche radialement intérieure et une deuxième couche radialement extérieure, telles que lors de l'usure de la bande de roulement la première couche radialement intérieure vient progressivement de plus en plus en contact avec le sol de roulage. Dans cet exemple, la composition caoutchouteuse de la première couche ayant une performance d'adhérence supérieure à celle de la deuxième couche.

25 **[009]** Le compromis de performance entre la résistance au roulement et la résistance à l'usure des bandes de roulement a pu être amélioré grâce à l'introduction dans une composition de caoutchouc d'un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant plus de 50% en mole d'unité éthylène. On peut par exemple se référer à la demande de brevet WO 2014114607 A1. Mais une telle composition ne permet pas de conférer à la
30 bande de roulement une performance d'adhérence optimale, notamment pour un véhicule de tourisme.

[010] Il est connu que la performance d'adhérence d'un pneumatique peut être améliorée en augmentant la surface de contact de la bande de roulement sur le sol de roulage. Une solution consiste à utiliser une bande de roulement très déformable,
35 notamment une composition de caoutchouc très déformable qui constitue la surface de la bande de roulement destinée à entrer au contact de la surface de roulage. L'utilisation

d'une composition de caoutchouc très molle, pourtant favorable pour l'adhérence, peut entraîner une dégradation du comportement routier du pneumatique.

[011] Pour améliorer le comportement routier, on le sait, une rigidité supérieure de la bande de roulement est souhaitable, cette rigidification de la bande de roulement pouvant être obtenue par exemple en augmentant le taux de charge renforçante ou en incorporant certaines résines renforçantes dans les compositions de caoutchouc constitutives de ces bandes de roulement. Mais généralement, ces solutions ne sont pas toujours satisfaisantes, car elles peuvent s'accompagner d'une dégradation de la résistance au roulement.

[012] Pour satisfaire à ces deux exigences contradictoires que sont le comportement routier et l'adhérence, une solution consiste aussi à créer un gradient de rigidité par un phénomène d'accommodation de la composition de caoutchouc de la bande de roulement comme cela est décrit dans les demandes de brevet WO 02/10269 et WO2012084599. Ce phénomène d'accommodation se traduit par l'aptitude de la composition de caoutchouc à devenir moins rigide en surface de la bande de roulement sous l'effet des déformations subies par la bande de roulement au cours du roulage du pneumatique. Cette diminution de la rigidité à la surface de la bande de roulement, ne se produit pas ou très peu à l'intérieur de la bande de roulement qui conserve ainsi un niveau de rigidité plus élevé que la surface de la bande de roulement.

[013] Ces solutions techniques pour améliorer les performances d'adhérence, de comportement routier et de résistance au roulement ont été décrites généralement pour des élastomères diéniques fortement insaturés qui sont caractérisés par un taux molaire de diène très supérieur à 50%.

[014] Il est décrit dans la demande de brevet JP 2013-185048 une composition de caoutchouc comprenant un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène dont la processabilité est améliorée par l'introduction de 5 à 10 pce d'une résine plastifiante. Non seulement la teneur molaire en éthylène dans le copolymère est très inférieure à 50%, mais aussi la performance d'adhérence n'est pas traitée.

[015] Pour l'utilisation de copolymères de diène conjugué contenant des taux molaires d'éthylène supérieurs à 50% dans des compositions de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique, il existe donc un intérêt et un besoin d'améliorer aussi la performance d'adhérence de la bande de roulement.

[016] Poursuivant ses efforts, la Demanderesse a découvert que l'utilisation combinée d'un élastomère diénique fortement saturé et d'un système plastifiant spécifique dans une composition de caoutchouc pour bande de roulement d'un pneumatique permet d'améliorer la performance d'adhérence du pneumatique. Des modes de réalisation

particuliers de l'invention contribuent même à améliorer le compromis de performance entre l'adhérence et la résistance au roulement. D'autres modes de réalisation particuliers de l'invention permettent d'améliorer aussi le compromis de performance entre l'adhérence et le comportement routier.

5 **RÉSUMÉ DE L'INVENTION**

[017] Un objet de l'invention est un pneumatique ayant un axe de rotation et comportant un sommet prolongé par deux flancs et deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets, une armature de sommet et une bande de roulement caoutchouteuse radialement extérieure à ladite armature de sommet, la bande de roulement comportant une première couche C1 radialement intérieure et une deuxième couche C2 radialement extérieure, les première et deuxième couches étant destinées à être en contact avec un sol de roulage à l'état neuf ou à l'état usé. Ce pneumatique est caractérisé en ce que les compositions caoutchouteuses desdites première couche C1 et deuxième couche C2 comprennent plus de 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 10 1,3-diène, une charge renforçante et un système plastifiant, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène et les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50 % en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère et en ce que le rapport K entre le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 et le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la deuxième couche C2 est supérieur à 1,1, les modules de cisaillement dynamiques étant mesurés à 60°C lors d'un balayage en température à une contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz.

[018] L'élastomère majoritaire dans les deux couches C1 et C2 de la bande de roulement est donc un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. Bien entendu, il est possible d'utiliser plusieurs copolymères d'éthylène et d'un 1,3-diène différents dans les deux couches C1 et C2 de la bande de roulement, il est aussi possible d'utiliser des mélanges de copolymères d'éthylène et d'un 1,3-diène de microstructures différentes dans chacune des deux couches de la bande de roulement. Compte tenu du prix de revient plus faible de ces copolymères d'éthylène et d'un 1,3-diène par rapport aux élastomères diéniques fortement insaturés utilisés usuellement dans les mélanges caoutchouteux des bandes de roulement, ce choix est économiquement favorable. L'utilisation de ces copolymères d'éthylène et d'un 1,3-diène est aussi très favorable pour la performance de résistance au roulement du pneumatique.

[019] La différence de rigidité des deux compositions caoutchouteuses entre les deux couches C1 et C2 de la bande de roulement permet à la couche C1 de rigidifier la bande de roulement et le sommet du pneumatique. Cela améliore le comportement routier du

pneumatique tout en conservant une très bonne performance de résistance au roulement et de résistance à l'usure.

[020] Selon une première variante de l'invention, la composition de caoutchouc de la première couche C1 ou de la deuxième couche C1 comprend un deuxième élastomère, de préférence diénique, c'est-à-dire comprenant des unités monomères diéniques. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de la première variante de l'invention, le taux du deuxième élastomère est de préférence inférieur à 30 pce et très préférentiellement inférieur à 10 pce.

[021] Selon cette première variante, la composition caoutchouteuse de la couche C1 et/ou de la couche C2 peut comprendre plus de 70 pce dudit copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène et de préférence plus de 90 pce.

[022] Le deuxième élastomère peut être un élastomère diénique fortement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

[023] Selon une deuxième variante de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est le seul élastomère de la composition de caoutchouc de la première couche C1 ou de la deuxième couche C2.

[024] Très préférentiellement le rapport de module K entre les deux couches C1 et C2 de la bande de roulement K est inférieur à 2,5 et de préférence inférieur ou égal à 1,5.

[025] Le module de cisaillement dynamique de la couche C1 est de préférence inférieur à 2,5 MPa.

[026] Au-delà d'un tel rapport ou d'une telle valeur de module dynamique, la performance d'adhérence du pneumatique peut être diminuée lorsque la couche C1 vient en contact avec le sol de roulage.

[027] Le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 peut aussi être compris entre 1 et 2,5 MPa.

[028] Selon un autre objet de l'invention, la bande de roulement comportant des nervures séparées par des rainures avec un fond, la limite d'utilisation du pneumatique étant défini par une hauteur radiale h minimale de ces nervures relativement aux fonds de celles-ci, VC1 et VC2 étant les volumes de matériaux C1 et C2 se trouvant dans la bande de roulement à une hauteur radiale supérieure à ladite hauteur radiale minimale h , le rapport VC1/VC2 est supérieur à 15%, préférentiellement supérieur à 25% et encore plus préférentiellement supérieur à 35%.

[029] En dessous de 15%, les améliorations de résistance au roulement et de rigidité de la bande de roulement deviennent insuffisantes.

[030] Préférentiellement, le rapport VC1/VC2 est inférieur à 75%.

[031] Au-delà d'un rapport de 75%, on note une diminution de la performance d'adhérence du pneumatique lorsque la surface de roulement devient majoritairement liée à la couche C1.

5 Description des Figures

[032] Les caractéristiques de l'invention seront mieux comprises à l'aide du dessin annexé dans lequel la figure 1 présente une demi-coupe axiale partielle d'un pneumatique.

Description détaillée de l'invention

10 [033] La figure 1, non représentée à l'échelle pour en faciliter la compréhension, présente une vue en coupe partielle dans un plan méridien du sommet d'un pneumatique 1 selon l'invention. Ce pneumatique 1 comprend notamment radialement de l'intérieur vers l'extérieur une armature de carcasse 2, une armature de sommet 3 et une bande de roulement 4 qui se prolonge latéralement par un flanc 5. La bande de roulement 4
15 comporte une première couche C1 et une deuxième couche C2. La bande de roulement 4 comporte aussi des rainures circonférentielles 6. A l'état neuf, la surface radialement extérieure de la couche C2 constitue la surface de roulement du pneumatique sur un sol de roulement. En revanche, progressivement lors de l'usure de la bande de roulement, la couche C1 vient en contact avec le sol de roulement.

20 [034] La figure 1 montre aussi le plan médian EP et l'axe de rotation YY'.

[035] Les rainures circonférentielles 6 comportent des bossages ou témoins d'usure destinés à illustrer l'usure maximale acceptable réglementairement de la bande de roulement. La rainure circonférentielle axialement extérieure 6 montre un tel bossage 61. Lorsque la face de roulement avec le sol de roulement est au niveau des témoins d'usure, le
25 pneumatique est usé et doit être changé. La hauteur minimale réglementaire est de 1,6 mm et les témoins d'usure ont usuellement une hauteur h légèrement supérieure. Cette hauteur est mesurée à partir des fonds 62 des rainures circonférentielles 6.

[036] La ligne L correspond à l'intersection entre la surface torique S de forme générale de la surface de roulement de la bande de roulement et décalée radialement
30 extérieurement relativement aux fonds des rainures circonférentielles d'une hauteur h . Le volume V de la bande de roulement correspond au volume « usable » de celle-ci. Ce volume est égal à la somme des volumes VC1 de la couche C1 et VC2 de la couche C2 disposés radialement extérieurement relativement à la surface S. Les intersections de ces volumes avec le plan méridien de la figure 1 correspondent aux surfaces SC1 et SC2. A la
35 figure 1, les surfaces SC1 sont légèrement grisées pour les distinguer dans la couche C1, et les surfaces SC2 sont aussi représentées avec une texture de points pour les

distinguer dans la couche C2.

[037] Dans l'exemple présenté à la figure 1, le rapport des deux volumes à l'état neuf est de l'ordre de 40%.

[038] La figure 1 illustre bien le rôle de rigidification de la bande de roulement et du sommet du pneumatique lorsque le rapport de module dynamique entre les deux mélanges caoutchouteux des couches C1 et C2 est supérieur à 1,1 et préférentiellement supérieur à 1,2. Il est préférable de ne pas dépasser un rapport de 2,5, et très préférentiellement 1,5, pour ne pas dégrader l'adhérence du pneumatique lorsque la surface de roulement est due pour une large part à la couche C1.

[039] Dans ce qui suit, 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). L'abréviation « pce » signifie parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).

[040] Dans la présente demande, on entend par « l'ensemble des unités monomères de l'élastomère » ou « la totalité des unités monomères de l'élastomère » tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf indication contraire, les teneurs en une unité monomère ou motif de répétition dans l'élastomère diénique fortement saturé sont données en pourcentage molaire calculé sur la base des unités monomères du copolymère, c'est-à-dire de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.

[041] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les élastomères, les plastifiants, les charges...

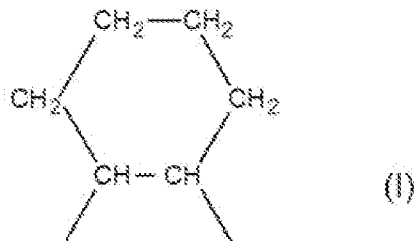
[042] Le copolymère d'éthylène et de 1,3-diène utile aux besoins de l'invention, est un élastomère de préférence statistique, qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène. De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère. Dans le copolymère d'éthylène et de 1,3-diène, les unités éthylène représentent plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère. De préférence, les unités éthylène dans le copolymère représentent plus de 60%, avantageusement plus de 70% en mole des unités monomères du copolymère. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, y compris leur variantes préférentielles, l'élastomère diénique fortement saturé comprend préférentiellement au plus 90 % en mole d'unité

éthylène.

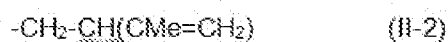
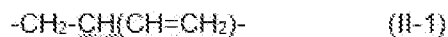
[043] Le copolymère utile aux besoins de l'invention, également désigné ci-après sous l'appellation « d'élastomère diénique fortement saturé », comprend aussi des unités 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène. De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.

[044] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I). La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) comme unité monomère dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance.

[045] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I). La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) comme unité monomère dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance.



[046] Selon un deuxième mode de réalisation préférentiel de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (II-1) ou (II-2).



[047] Selon un troisième mode de réalisation préférentiel de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient des unités de formule (I) et de formule (II-1).

[048] Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique fortement saturé est dépourvu d'unités de formule (I). Selon ce quatrième mode de réalisation, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient de préférence des unités de formule (II-1) ou (II-2).

[049] De préférence, l'élastomère diénique fortement saturé contient des unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, c'est-à-dire des unités de formule $-\text{CH}_2-$

CH=CH-CH₂- lorsque le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou de formule –CH₂-CMe=C-CH₂- lorsque le 1,3-diène est l'isoprène.

[050] Lorsque l'élastomère diénique fortement saturé comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II-1) ou encore comprend des unités de formule (I) et des unités de formule (II-1), les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II-1) dans l'élastomère diénique fortement saturé, respectivement o et p, satisfont de préférence à l'équation suivante (éq. 1), de manière plus préférentielle à l'équation (éq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère diénique fortement saturé.

$$0 < o+p \leq 25 \quad (\text{éq. 1})$$

$$0 < o+p < 20 \quad (\text{éq. 2})$$

[051] Selon le premier mode de réalisation, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, y compris leurs variantes préférentielles, l'élastomère diénique fortement saturé est préférentiellement un copolymère statistique.

[052] L'élastomère diénique fortement saturé, en particulier selon le premier mode de réalisation, selon le deuxième mode de réalisation, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée de l'élastomère diénique fortement saturé. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. L'élastomère diénique fortement saturé, y compris lorsqu'il est statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et WO 2018020123 A1.

[053] L'élastomère diénique fortement saturé peut être constitué d'un mélange de copolymères d'éthylène et de 1,3-diène qui se différencient les uns des autres par leurs microstructures ou par leurs macrostructures.

[054] Selon le premier mode de réalisation de l'invention, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, selon le troisième mode de réalisation et selon le quatrième mode de réalisation, l'élastomère diénique fortement saturé est de préférence un

copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de manière plus préférentielle un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène statistique.

[055] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel F¹ qui est une fonction silanol ou alcoxysilane. Ce mode de réalisation est aussi favorable à l'amélioration de la résistance au roulement.

[056] Selon ce mode de réalisation, la fonction silanol ou alcoxysilane est située en extrémité de la chaîne de l'élastomère diénique fortement saturé. Dans la présente demande, la fonction alcoxysilane ou silanol portée en une des extrémités est désignée dans la présente demande par l'appellation le groupe fonctionnel F¹. De préférence, elle est attachée directement par une liaison covalente à l'unité terminale de l'élastomère diénique fortement saturé, ce qui revient à dire que l'atome de silicium de la fonction est lié directement de façon covalente à un atome de carbone de l'unité terminale de l'élastomère diénique fortement saturé. L'unité terminale à laquelle est directement attaché le groupe fonctionnel F¹ est de préférence constituée d'un méthylène lié à une unité éthylène ou à une unité 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I), l'atome Si étant lié au méthylène. Par unité terminale, on entend la dernière unité insérée dans la chaîne copolymère par copolymérisation, unité qui est précédée de l'unité pénultième, elle-même précédée de l'unité antépénultième.

[057] Selon une première variante de ce mode, le groupe fonctionnel F¹ est de formule (III-a)



- les symboles R¹, identiques ou différents, représentant un alkyle,

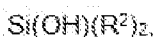
- les symboles R², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique F²,

- f étant un nombre entier allant de 0 à 2.

[058] Dans la formule (III-a), les symboles R¹ sont préférentiellement un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone, plus préférentiellement un méthyle ou un éthyle, encore plus préférentiellement un méthyle.

[059] Si 3-f est supérieur à 1, les symboles R¹ sont avantageusement identiques, en particulier méthyle ou éthyle, plus particulièrement méthyle.

[060] Selon une deuxième variante de ce mode, le groupe fonctionnel F¹ est de formule (III-b)



(III-b)

- les symboles R^2 , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction chimique F^2 .

5 **[061]** Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles R^2 dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les alkyles, notamment ceux ayant 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement méthyle ou éthyle, plus préférentiellement méthyle.

[062] Parmi les chaînes hydrocarbonées substituées par une fonction chimique F^2 représentée par les symboles R^2 dans les formules (III-a) et (III-b), on peut citer les chaînes alcanediyles, notamment celles comportant au plus 6 atomes de carbone, tout particulièrement le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant un substituant, la fonction chimique F^2 , autrement dit, une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction F^2 , l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane.

10 **[063]** Dans les formules (III-a) et (III-b), on entend par fonction chimique F^2 un groupe qui est différent d'un groupe hydrocarboné saturé et qui peut participer à des réactions chimiques. Parmi les fonctions chimiques qui peuvent convenir, on peut citer la fonction éther, la fonction thioéther, la fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, la fonction thiol, la fonction silyle. Les fonctions amine primaire ou secondaire ou thiol peuvent être protégées ou ne pas être protégées. Le groupe protecteur des fonctions amine et thiol est par exemple un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou tertbutyldiméthylsilyle. De préférence, la fonction chimique F^2 est une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou une fonction thiol, la fonction amine primaire, secondaire ou thiol étant protégée ou non par un groupe protecteur.

20 **[064]** De préférence, les symboles R^2 , identiques ou différents, représentent un alkyle ayant au plus 6 atomes de carbone ou une chaîne alcanediyle ayant au plus 6 atomes de carbone et substituée par une fonction chimique F^2 dans les formules (III-a) et (III-b).

[065] A titre de groupe fonctionnel F^1 , on peut citer les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-diméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle, méthoxydiméthylsilyle, méthoxydiéthylsilyle, éthoxydiméthylsilyle, éthoxydiéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthoxy-éthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthoxyméthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyl-éthoxyéthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyméthylsilyle, 3-aminopropylméthoxyéthylsilyle, 3-aminopropyléthoxyméthylsilyle, 3-

aminopropyléthoxyéthylsilyle, 3-thiopropylméthoxy-méthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyméthylsilyle, 3-thiopropylméthoxyéthylsilyle, 3-thiopropyléthoxyéthylsilyle.

[066] A titre de groupe fonctionnel F^1 , on peut aussi citer la forme silanol des groupes fonctionnels précédemment cités qui contiennent une et une seule (*en anglais* « one ») fonction éthoxy ou méthoxy, la forme silanol pouvant être obtenue par hydrolyse de la fonction éthoxy ou méthoxy. A ce titre conviennent les groupes diméthylsilanol, diéthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propylméthylsilanol, 3-(N,N-diméthylamino)propyléthylsilanol, 3-aminopropylméthylsilanol, 3-aminopropyléthylsilanol, 3-thiopropyléthylsilanol, 3-thiopropylméthylsilanol.

[067] A titre de groupe fonctionnel F^1 , on peut également citer les groupes fonctionnels qu'ils soient sous la forme alcoxy ou silanol, qui ont été précédemment cités et qui comportent une fonction amine ou thiol sous une forme protégée par un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou *terbutyldiméthylsilyle*.

[068] De préférence, le groupe fonctionnel F^1 est de formule (III-a) dans laquelle f est égal à 1. Pour cette variante préférentielle, conviennent tout particulièrement les groupes pour lesquels R^1 est un méthyle ou un éthyle, comme par exemple les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, diéthoxyméthylsilyle, diéthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiéthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyl-diéthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiéthoxysilyle. Convient aussi les formes protégées de la fonction amine ou thiol des 4 derniers groupes fonctionnels cités dans la liste précédente par un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou *terbutyldiméthylsilyle*.

[069] De manière plus préférentielle, le groupe fonctionnel F^1 est de formule (III-a) dans laquelle f vaut 1 et R^1 est un méthyle. Pour cette variante plus préférentielle, conviennent tout particulièrement les groupes diméthoxyméthylsilyle, diméthoxyéthylsilyle, 3-(N,N-diméthylamino)propyldiméthoxysilyle, 3-aminopropyldiméthoxysilyle, 3-thiopropyldiméthoxysilyle, ainsi que les formes protégées de la fonction amine ou thiol du 3-aminopropyldiméthoxysilyle ou 3-thiopropyl-diméthoxysilyle par un triméthylsilyle ou un *terbutyldiméthylsilyle*.

[070] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène qui porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel F^1 , fonction silanol ou alcoxysilane, peut être préparé par le procédé décrit dans la demande de brevet déposée sous le numéro PCT/FR2018/051305 ou dans la demande de brevet déposée sous le numéro PCT/FR2018/051306, lequel procédé comprend les étapes (a) et (b), et le cas échéant l'étape (c) suivantes :

(a) la copolymérisation d'un mélange monomère en présence d'un système catalytique

comprenant un organomagnésien et un métallocène ;

(b) la réaction d'un agent de fonctionnalisation avec le polymère obtenu à l'étape (a) ;

(c) le cas échéant une réaction d'hydrolyse.

[071] L'étape (a) est commune à l'étape de copolymérisation mise en œuvre pour
5 préparer les copolymères homologues non fonctionnels décrits précédemment à la
différence près que la réaction de copolymérisation est suivie d'une réaction de
fonctionnalisation du copolymère, l'étape (b).

[072] L'étape (b) consiste à faire réagir un agent de fonctionnalisation avec le
copolymère obtenu à l'étape (a) pour fonctionnaliser en extrémité de chaîne le
10 copolymère. L'agent de fonctionnalisation est un composé de formule (IV),



- les symboles Fc1, identiques ou différents, représentant un groupe alcoxy ou un atome
d'halogène ;

- les symboles Rc2, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, une
15 chaîne hydrocarbonée ou une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction
chimique Fc2 ;

- g étant un nombre entier allant de 0 à 2.

[073] Lorsque le symbole Fc¹ représente un groupe alcoxy, le groupe alcoxy est de
préférence méthoxy ou éthoxy. Lorsque le symbole Fc¹ représente un atome d'halogène,
20 l'atome d'halogène est de préférence le chlore.

[074] L'agent de fonctionnalisation peut être de formule (IV-1), de formule (IV-2), de
formule (IV-3) ou de formule (IV-4),



- dans lesquelles les symboles Fc1 et Rc2 étant tels que définis dans la formule (IV) ;

25 - pour la formule (IV-1) et (IV-2), g étant un nombre entier allant de 0 à 2 ;

- pour la formule (IV-3), g étant un nombre entier allant de 0 à 1.

[075] Parmi les chaînes hydrocarbonées représentée par les symboles Rc2 dans les
formules (III), (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), on peut citer les alkyles, de préférence les
alkyles ayant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle méthyle ou

éthyle, mieux méthyle.

[076] Parmi les chaînes hydrocarbonées substituées par une fonction chimique Fc^2 qui sont représentée par les symboles Rc^2 dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), on peut citer les chaînes alcanediyles, de préférence celles comportant au plus 6 atomes de carbone, de manière plus préférentielle le groupe 1,3-propanediyle, le groupe alcanediyle portant un substituant, la fonction chimique Fc^2 , autrement dit une valence de la chaîne alcanediyle pour la fonction F^2 , l'autre valence pour l'atome de silicium de la fonction silanol ou alcoxysilane.

[077] Dans les formules (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3) et (IV-4), on entend par fonction chimique un groupe qui est différent d'un groupe hydrocarboné saturé et qui peut participer à des réactions chimiques. L'homme du métier comprend que la fonction chimique Fc^2 est un groupe chimiquement inerte vis-à-vis des espèces chimiques présentes dans le milieu de polymérisation. La fonction chimique Fc^2 peut être sous une forme protégée, comme par exemple dans le cas de la fonction amine primaire, amine secondaire ou thiol. A titre de fonction chimique Fc^2 , peuvent être citées les fonctions éther, thioéther, amine primaire protégée, amine secondaire protégée, amine tertiaire, thiol protégé, silyle. De préférence, la fonction chimique Fc^2 est une fonction amine primaire protégée, une fonction amine secondaire protégée, une fonction amine tertiaire ou une fonction thiol protégée. Comme groupes protecteurs des fonctions amine primaire, amine secondaire et thiol, on peut citer les groupes silyles, par exemple les groupes triméthylsilyle et terbutyldiméthylsilyle.

[078] g est de préférence différent de 0, ce qui implique que l'agent de fonctionnalisation comprend au moins une liaison $Si-Rc^2$.

[079] A titre d'agent de fonctionnalisation, on peut citer les composés diméthoxydiméthylsilane, diéthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, diéthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diéthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diéthoxysilane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, triméthoxy-méthylsilane, triéthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, triéthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, le (N,N-diméthylaminopropyl)triéthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, de préférence diméthoxydiméthylsilane, diméthoxydiéthylsilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyl diméthoxysilane, (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)éthyl diméthoxysilane, 3-méthoxy-3,8,8,9,9-pentaméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecanetriéthoxyméthylsilane,

triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)-propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane, de manière plus préférentielle triméthoxyméthylsilane, triméthoxyéthylsilane, (N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane, (N-(3-triméthoxysilyl)propyl)-N-(triméthylsilyl)silanamine et 3,3-diméthoxy-8,8,9,9-tétraméthyl-2-oxa-7-thia-3,8-disiladecane.

[080] L'agent de fonctionnalisation est ajouté typiquement au milieu de polymérisation résultant de l'étape (a). Il est typiquement ajouté au milieu de polymérisation à un taux de conversion des monomères choisi par l'homme du métier selon la macrostructure souhaitée de l'élastomère. L'étape (a) étant conduite généralement sous pression d'éthylène, un dégazage du réacteur de polymérisation peut être réalisé avant l'ajout de l'agent de fonctionnalisation. L'agent de fonctionnalisation est ajouté dans des conditions inertes et anhydres au milieu de polymérisation, maintenu à la température de polymérisation. Il est typiquement utilisé de 0.25 à 10 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur, de préférence de 2 à 4 moles d'agent de fonctionnalisation pour 1 mole de co-catalyseur.

[081] L'agent de fonctionnalisation est mis en contact avec le milieu de polymérisation pendant un temps suffisant pour permettre la réaction de fonctionnalisation. Ce temps de contact est choisi judicieusement par l'homme du métier en fonction de la concentration du milieu réactionnel et de la température du milieu réactionnel. Typiquement, la réaction de fonctionnalisation est conduite sous agitation, à une température allant de 17 à 80°C, pendant 0.01 à 24 heures.

[082] Une fois fonctionnalisé, l'élastomère peut être récupéré, notamment en l'isolant du milieu réactionnel. Les techniques pour séparer l'élastomère du milieu réactionnel sont bien connues de l'homme du métier et choisies par l'homme du métier selon la quantité d'élastomère à séparer, sa macrostructure et les outils mis à dispositions de l'homme du métier. Peuvent être cités par exemple les techniques de coagulation de l'élastomère dans un solvant tel que le méthanol, les techniques d'évaporation du solvant du milieu réactionnel et des monomères résiduels, par exemple sous pression réduite.

[083] Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (IV), (IV-1) ou (IV-2) et g est égal à 2, l'étape (b) peut être suivie d'une réaction d'hydrolyse pour former un élastomère portant en extrémité de chaîne une fonction silanol. L'hydrolyse peut être conduite par une étape de stripping de la solution contenant l'élastomère à l'issue de l'étape (b), de manière connue par l'homme du métier.

[084] Lorsque l'agent de fonctionnalisation est de formule (IV), (IV-1), (IV-2), (IV-3) ou (IV-4), que g est différent de 0 et que Rc² représente une chaîne hydrocarbonée substituée par une fonction Fc² sous une forme protégée, l'étape (b) peut être aussi suivie

d'une réaction d'hydrolyse pour déprotéger la fonction en extrémité de la chaîne de l'élastomère. La réaction d'hydrolyse, étape de déprotection de la fonction, est généralement conduite en milieu acide ou basique selon la nature chimique de la fonction à déprotéger. Par exemple, un groupe silyle, en particulier triméthylsilyle ou terbutyldiméthylsilyle, qui protège une fonction amine ou thiol peut être hydrolysé en milieu acide ou basique de manière connue par l'homme du métier. Le choix des conditions de déprotection est fait judicieusement par l'homme du métier en tenant compte de la structure chimique du substrat à déprotéger.

[085] L'étape (c) est une étape optionnelle selon que l'on souhaite transformer ou non le groupe fonctionnel en fonction silanol ou que l'on souhaite déprotéger ou non la fonction protégée. Préférentiellement, l'étape (c) est conduite avant de séparer l'élastomère du milieu réactionnel à l'issue de l'étape (b) ou bien simultanément à cette étape de séparation.

[086] Qu'il porte une fonction, silanol ou alcoxysilane, ou non, le taux du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est supérieur à 50 pce, préférentiellement supérieur à 70 pce. Le complément à 100 pce peut être tout élastomère diénique, par exemple un homopolymère ou un copolymère de 1,3-butadiène ou encore un homopolymère ou un copolymère d'isoprène. Avantageusement, le taux du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est de 100 pce. Un taux élevé du copolymère dans la composition de caoutchouc est encore plus favorable pour le compromis de performance entre la résistance au roulement, la résistance à l'usure et l'adhérence.

[087] La composition de caoutchouc de la couche C1 a pour autre caractéristique essentielle de comprendre une charge renforçante et un système plastifiant. Le système plastifiant est de préférence hydrocarboné.

[088] Avantageusement, la charge renforçante comprend une silice.

[089] Une charge renforçante consiste typiquement 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.

[090] Le taux de charge renforçante dans la composition de caoutchouc de la couche C1 ou de la couche C2 est avantageusement supérieur ou égal à 35 pce et inférieur ou égal à 100 pce, de préférence supérieur ou égal à 50 pce et inférieur ou égal à 100 pce. De préférence, la silice représente plus de 50 % en masse de la charge renforçante. De manière plus préférentielle, la silice représente plus de 85 % en masse de la charge renforçante.

[091] La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier,

notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g. Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,17].

[092] Les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

[093] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil® 5000GR », « Ultrasil® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil® 1085GR », « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil® VN2GR », « Ultrasil® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

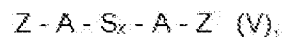
[094] La charge renforçante peut comprendre tout type de charge dite renforçante autre que la silice, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple un noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des

additifs de caoutchouterie utilisés.

[095] De préférence, le noir de carbone est utilisé à un taux inférieur ou égal à 20 pce, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, notamment allant de 1 à 10 pce). Avantagusement, le taux de noir de carbone dans la composition de caoutchouc est inférieur ou égal à 5 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 silice.

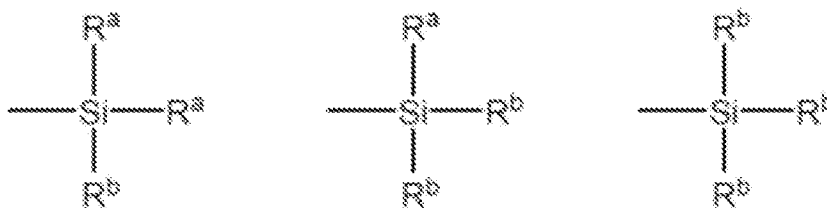
[096] Pour coupler la charge inorganique renforçante, en l'espèce la silice, à l'élastomère, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, auquel cas la composition de caoutchouc de la couche C1 comprend un agent de couplage pour lier la silice à l'élastomère. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère.

[097] On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits « symétriques » ou « asymétriques » selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648-A1 (ou US2005/016651-A1) et WO03/002649-A1 (ou US2005/016650-A1). Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (V) suivante:



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 un alkylène en C1-C4, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après :



dans lesquelles:

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

- les radicaux Rb, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C1-C18 ou un groupe cycloalkoxy en C5-C18 (de préférence un groupe choisi parmi les alkoxy en C1-C8 et les cycloalkoxy en C5-C8, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi les alkoxy en C1-C4, en particulier le méthoxy et l'éthoxy), ou un groupe hydroxyle, ou tel que 2 radicaux Rb représentent un groupe dialkoxy en C3-C18.

[098] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (V) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des « x » est un nombre fractionnaire de préférence compris dans un domaine allant de 2 à 5, plus préférentiellement proche de 4.

[099] 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 $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄))silylpropyle), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyle tel que décrit dans la demande de brevet WO02/083782-A1 précitée (ou US7217751-B2).

[0100] Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de

couplage précédemment décrits.

[0101] La teneur en agent de couplage dans la composition caoutchouteuse de la couche C1 est avantageusement inférieure ou égale à 25 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5 % à 15 % en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 15 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique renforçante utilisé dans la composition de la couche C1 ou de la couche C2 de la bande de roulement du pneumatique de l'invention.

[0102] Une autre caractéristique essentielle de la composition caoutchouteuse de la couche C1 ou de la couche C2 est de comporter un système plastifiant. Ce système plastifiant comprend avantageusement une résine plastifiante hydrocarbonée et un agent plastifiant liquide hydrocarboné, étant entendu que le taux total de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné est supérieur à 10 pce et inférieur ou égal à 80 pce, de préférence supérieur ou égal à 30 pce et inférieur ou égal à 80 pce.

[0103] Les résines hydrocarbonées, appelées aussi résines plastifiantes hydrocarbonées, sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, par exemple l'oxygène, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature au moins partiellement miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Le point de ramollissement des résines hydrocarbonées est mesuré selon la norme ISO 4625 (méthode "Ring and Ball"). La Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418 (1999). 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").

[0104] Les résines hydrocarbonées peuvent être aliphatiques, ou 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). De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée a une température de transition vitreuse supérieure à 20°C.

[0105] Avantageusement, la résine plastifiante hydrocarbonée présente au moins une quelconque des caractéristiques suivantes, plus préférentiellement toutes :

- une Tg supérieure à 30°C ;

- une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 300 et 2000 g/mol, plus préférentiellement entre 400 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).

[0106] De préférence, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymère de cyclopentadiène, les résines de copolymère de cyclopentadiène, les résines d'homopolymère de dicyclopentadiène, les résines de copolymère de dicyclopentadiène, les résines d'homopolymère de terpène, les résines de copolymère de terpène, les résines d'homopolymère de coupe C5, les résines de copolymère de coupe C5, les résines d'homopolymère de coupe C9, les résines de copolymère de coupe C9, les résines hydrogénées d'homopolymère de cyclopentadiène et les résines hydrogénées de copolymère de cyclopentadiène.

[0107] De manière plus préférentielle, la résine plastifiante hydrocarbonée est une résine de copolymère de coupe C9 ou une résine de copolymère de dicyclopentadiène, hydrogénée ou non. A titre d'exemple, on peut citer tout particulièrement les résines de copolymères de coupe C9 et de dicyclopentadiène hydrogénée.

[0108] Les agents plastifiants liquides hydrocarbonés sont connus pour ramollir une composition de caoutchouc en diluant l'élastomère et la charge renforçante de la composition de caoutchouc. Leur Tg est typiquement inférieure à -20°C, préférentiellement inférieure à -40°C. Toute huile d'extension hydrocarbonée ou tout agent plastifiant liquide hydrocarboné pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques est utilisable. A température ambiante (23°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 aux résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

[0109] Comme agents plastifiants liquides hydrocarbonés, on peut citer les polymères

diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, et les mélanges de ces composés.

[0110] De préférence, l'agent plastifiant liquide hydrocarboné est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques aliphatiques, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles TRAE, les huiles SRAE, les huiles minérales et leurs mélanges. De manière plus préférentielle, l'agent plastifiant liquide hydrocarboné est un polymère diénique liquide, une huile polyoléfine aliphatique, une huile paraffinique, une huile MES ou leurs mélanges.

[0111] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ratio massique entre le taux de résine plastifiante hydrocarbonée et le taux total de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné est supérieur à 0,4.

[0112] Le système plastifiant peut contenir, généralement en petite quantité, un autre agent plastifiant autre que la résine plastifiante hydrocarbonée et l'agent plastifiant liquide hydrocarboné utiles aux besoins de l'invention, dans la mesure où le compromis de performance recherché ne soit pas altéré. Cet autre agent plastifiant peut être par exemple un agent de mis en œuvre traditionnellement utilisé en faible quantité pour favoriser par exemple la dispersion de la silice. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, la résine plastifiante hydrocarbonée et l'agent plastifiant liquide hydrocarboné représentent avantageusement sensiblement l'essentiel du système plastifiant, c'est-à-dire le ratio entre le taux de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné sur le taux du système plastifiant total dans la composition de caoutchouc de la couche C1, les taux étant exprimés en pce est avantageusement supérieur à 0,8, très avantageusement supérieur à 0,9.

[0113] Selon une caractéristique avantageuse de la composition caoutchouteuse de la couche C1, le ratio massique entre le taux de charge renforçante et le taux total de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné est supérieur ou égal à 1,1, les taux étant exprimés en pce. La couche C1 selon ce mode particulier apporte une rigidification au sein de la bande de roulement, ce qui permet d'améliorer le comportement routier d'un pneumatique dont la bande de roulement présente une surface très adhérente en raison de l'utilisation d'une composition de caoutchouc hautement déformable et destinée à entrer au contact du sol.

[0114] Selon une caractéristique avantageuse de la composition caoutchouteuse de la couche C2, le ratio massique entre le taux de charge renforçante et le taux total de résine

plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné est inférieur ou égal à 1,2, les taux étant exprimés en pce. La couche C2 selon ce mode particulier est hautement déformable, ce qui est favorable à l'amélioration de la performance d'adhérence en augmentant la surface de contact de la bande de roulement sur le sol de

5

[0115] Lorsque le ratio massique entre le taux de charge renforçante et le taux total de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné est compris entre 1,1 et 1,2, la composition caoutchouteuse correspondante est apte à constituer une couche C1 ou une couche C2 à condition bien entendu de la coupler respectivement avec une couche C2 ou une couche C1 respectant les rapports K de module de cisaillement dynamique indiqués.

10

[0116] La composition de caoutchouc de la couche C1 peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, notamment des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, un système de réticulation qui peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs ou retardateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

15

[0117] Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. Le soufre est typiquement apporté sous forme de soufre moléculaire ou d'un agent donneur de soufre, de préférence sous forme moléculaire. Le soufre sous forme moléculaire est aussi désigné sous l'appellation de soufre moléculaire. On entend par donneur de soufre tout composé qui libère des atomes de soufre, combinés ou pas sous la forme d'une chaîne polysulfure, aptes à s'insérer dans les chaînes polysulfures formés au cours de la vulcanisation et pontant les chaînes élastomères. Au système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productrice et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 3,0 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 5,0 pce. Ces taux préférentiels peuvent s'appliquer à l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention.

20

25

30

[0118] On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation (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

35

que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides pour ce qui est des accélérateurs primaires, du type thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates pour ce qui est des accélérateurs secondaires. A titre d'exemples d'accélérateurs primaires, on peut citer notamment les composés sulfénamides tels que la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), la N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), la N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), et les mélanges de ces composés. L'accélérateur primaire est préférentiellement une sulfénamide, plus préférentiellement la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide. A titre d'exemple d'accélérateurs secondaires, on peut citer notamment les disulfures de thiurame tels que le disulfure de tétraéthylthiurame, le disulfure de tétrabutylthiurame ("TBTD"), le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBZTD") et les mélanges de ces composés. L'accélérateur secondaire est préférentiellement un disulfure de thiurame, plus préférentiellement le disulfure de tétrabenzylthiurame.

[0119] La réticulation (ou cuisson), le cas échéant la vulcanisation, est conduite de manière connue à une température généralement 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 température de cuisson, du système de réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

[0120] La composition de caoutchouc, avant réticulation, peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") 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 (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.

[0121] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15

min.

[0122] La composition de caoutchouc peut être calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable dans un pneumatique. La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

[0123] Détermination de la microstructure des élastomères :

[0124] La microstructure des élastomères est déterminée par analyse RMN ^1H , supplée par l'analyse RMN ^{13}C lorsque la résolution des spectres RMN du ^1H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 500MHz à des fréquences de 500.43 MHz pour l'observation du proton et 125.83MHz pour l'observation du carbone.

[0125] Pour les élastomères non solubles mais ayant la capacité de gonfler dans un solvant, est utilisée une sonde HRMAS 4mm z-grad permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. Les spectres sont acquis à des vitesses de rotation de 4000Hz à 5000Hz.

[0126] Pour les mesures sur des élastomères solubles, est utilisée une sonde RMN liquide permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton.

[0127] La préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante.

[0128] Les échantillons solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl_3). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier.

[0129] Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé) :

[0130] Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30° . La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.

[0131] Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un

découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire » (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative.

[0132] Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

[0133] Détermination de la viscosité Mooney :

[0134] La viscosité Mooney est mesurée à l'aide d'un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme ASTM D1646 (1999). La mesure se fait selon le principe suivant : l'échantillon analysé à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulé (mis en forme) dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée (100°C). Après 1 minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La viscosité Mooney est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

[0135] L'évaluation de la rigidité des compositions de caoutchouc a été évaluée par la détermination du module de cisaillement dynamique G^* . On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée soumis à une sollicitation sinusoïdale de cisaillement alterné à contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz, lors d'un balayage en température, d'une température minimale inférieure à la T_g des élastomères des compositions jusqu'à une température maximale supérieure à 100°C ; les valeurs de G^* sont prises à la température de 60°C.

[0136] Cinq compositions de caoutchouc M1 à M5 dont le détail de la formulation figure dans le tableau 1, ont été préparées de la manière suivante :

[0137] On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, successivement les élastomères, le noir de carbone ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et l'accélérateur de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).

[0138] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées pour former par exemple un profilé

pour un pneumatique

[0139] Les cinq compositions de caoutchouc M1 à M5 contiennent toutes un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène dans lequel le taux d'unité éthylène est supérieur à 50%. Dans les compositions M3 et M4, le copolymère porte une fonction silanol ou alcoxysilane en extrémité de chaîne.

[0140] Le copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène (EBR) utilisé dans les compositions M1 à M4 est préparé selon le mode opératoire suivant :

[0141] Dans un réacteur contenant du méthylcyclohexane, on ajoute le co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) (0,00021 mol/L) puis le métallocène $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}_2]$ (0,07 mol/L), le symbole Flu représentant le groupe C_{13}H_8 . La durée d'alkylation est de 10 minutes, la température de réaction est de 20 °C. Ensuite, les monomères sous la forme d'un mélange gazeux de composition molaire éthylène/1,3-butadiène : 80/20 sont ajoutés de manière continue. La polymérisation est conduite dans des conditions de température et de pression constante 80°C et 8 bars. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré par séchage en étuve sous vide jusqu'à masse constante.

[0142] Dans le copolymère EBR, le taux molaire en unité éthylène est de 79%, le taux molaire en unité 1,4 est de 6%, le taux molaire en unité 1,2 est de 8%, le taux molaire en unité 1,2-cyclohexanediyle est de 7%. La viscosité Mooney est de 85.

[0143] Pour le copolymère EBR-F utilisé dans la composition de caoutchouc M5, le copolymère est préparé selon le même opératoire que le copolymère EBR à une différence près qui est la suivante :

[0144] Lorsque la conversion en monomères souhaitée est atteinte, le contenu du réacteur est dégazé puis l'agent de fonctionnalisation, le (N,N-diméthyl-3-aminopropyl)méthyltriméthoxysilane, est introduit sous atmosphère inerte par surpression. Le milieu réactionnel est agité pendant un temps de 15 minutes et une température de 80°C. Après réaction, le milieu est dégazé puis précipité dans du méthanol. Les polymères sont remis en solution dans du toluène, puis précipité dans le méthanol de manière à éliminer les molécules « silane » non greffés, ce qui permet d'améliorer la qualité des signaux des spectres pour la quantification du taux de fonction et l'intégration des différents signaux. Le polymère est antioxydé, puis séché à 60°C sous vide jusqu'à masse constante.

[0145] Dans le copolymère EBR-F, le taux molaire en unité éthylène est de 76 %, le taux molaire en unité 1,4 est de 6 %, le taux molaire en unité 1,2 est de 9 %, le taux molaire en unité 1,2-cyclohexanediyle est de 9 %. La viscosité Mooney est de 84.

Composition	M1 (A-C2)	M2 (A-C1)	M3 (C-C1)	M4 (B-C2)	M5 (B-C1)
EBR (1)	100	100	100		
EBR-F (2)				100	100
Noir de carbone (3)	3	3	3	3	3
Silice (4)	75	62	83	75	63
Agent plastifiant liquide (5)	38	10	20	38	23
Résine plastifiante (6)	32	25	23	32	23
Antioxydant (7)	2	2	2	2	2
Cire antiozonante	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Agent de couplage (8)	6	5	7	6	5
Acide stéarique (9)	2	2	2	2	2
Oxyde de zinc (10)	1	1	1	1	1
DPG (11)	1,5	1,2	1,5	1,5	1,2
CBS (12)	2	2	2	2	
Soufre	1	1	1	1	1,6
TBzTD (13)					2

Tableau 1

(1) Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-butadiène non fonctionnel (EBR) ;

(2) Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-butadiène fonctionnel (EBR-F) ;

(3) N234 selon la norme ASTM D-1765 ;

5 (4) « Zeosil 1165 MP » de Solvay-Rhodia sous forme de microperles ;

(5) MES/HPD (Catenex SNR de Shell) ;

(6) Résine hydrocarbonée C9/Dicyclopentadiène «Escorez 5600» de EXXON (Tg = 55°C) ;

(7) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de Flexsys) ;

- (8) TESPT (« Si69 » de Evonik) ;
 (9) Stéarine « Pristerene 4931 » de Uniqema ;
 (10) Oxyde de zinc de grade industriel d'Umicore ;
 (11) Diphénylguanidine ;
 5 (12) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
 (13) Disulfure de tétrabenzylthiurame ("Perkacit TBzTD" de Flexsys).

[0146] Le tableau 2 ci-dessous présente les valeurs de rapport entre le taux de charge et le taux de système plastifiant.

Composition	M1 (A-C2)	M2 (A-C1)	M3 (A-C1)	M4 (B-C2)	M5 (B-C1)
Rapport taux de charge / système plastifiant	1,1	1,9	2	1,1	1,4

10

Tableau 2

[0147] Le tableau 3 ci-dessous présente les caractéristiques de rigidité des cinq mélanges ou compositions présentés.

Composition	M1 (A-C2)	M2 (A-C1)	M3 (A-C1)	M4 (B-C2)	M5 (B-C1)
Module G^* à 60°C (MPa)	1,1	1,7	2,3	1	1,3
Module G^* à 60°C (base 100)	100	150	200	100	130

Tableau 3

15 **[0148]** Les cinq formulations sont aptes à constituer des couches C1 ou C2 de bandes de roulement de pneumatiques.

[0149] Les trois premières compositions M1, M2 et M3 conformes à l'invention comprennent 100 pce de l'élastomère diénique EBR précédemment décrit et les compositions M4 et M5 comprennent 100 pce de l'élastomère diénique EBR-F tel que
 20 précédemment décrit.

[0150] Les compositions M2, M3 et M5 ont un module de cisaillement dynamique compris entre 1,3 et 2,3 MPa ce qui les rend apte à constituer une couche C1 de bande de roulement destinée notamment à rigidifier celle-ci et ainsi améliorer le comportement routier du pneumatique, tout en permettant leur utilisation en contact avec un sol de
 25 roulage lors de l'usure de la bande de roulement.

[0151] Le rapport taux de charge / taux du système plastifiant pour ces trois mélanges entre varie entre 1,4 et 2 (tableau II).

[0152] Enfin, les taux de charge de ces compositions sont beaucoup plus faibles que ceux de bandes de roulement pour véhicule de tourisme usuelles ce qui permet une diminution sensible de leur hystérésis.

[0153] Les compositions M1 et M4 ont un module de cisaillement dynamique de 1,1 et 1 MPa, ce qui les rend aptes à constituer une couche C2 de bande de roulement destinée à être en contact avec le sol de roulage à l'état neuf et à l'état usé.

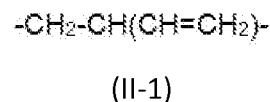
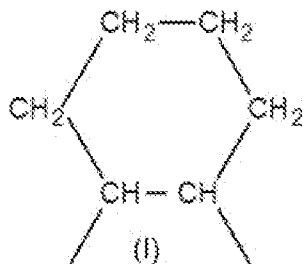
[0154] Des bandes de roulement complètes peuvent ainsi être réalisées avec une couche C1 constituée du mélange M2 et une couche C2 constituée par le mélange M1. Le rapport de module entre ces deux couches est de 150. Il est aussi possible d'associer le mélange M3 comme couche C1 au mélange M1 comme couche C2. Le rapport de leurs modules est de 200.

[0155] On peut aussi constituer une bande de roulement complète avec le mélange M5 comme couche C1 et le mélange M4 comme couche C2. Le rapport de leurs modules de cisaillement dynamique est de 130.

[0156] L'utilisation d'élastomères spécifiques, de charges renforçantes et de systèmes plastifiants tels que décrits à une structure particulière de bande de roulement permet ainsi d'obtenir d'excellents compromis entre l'adhérence, le comportement routier, la résistance au roulement et à l'usure des pneumatiques.

REVENDEICATIONS

1. Pneumatique (1) ayant un axe de rotation et comportant un sommet prolongé par deux flancs et deux bourrelets, une armature de carcasse ancrée dans les deux bourrelets, une armature de sommet et une bande de roulement caoutchouteuse radialement extérieure à ladite armature de sommet, ladite bande de roulement comportant une première couche C1 radialement intérieure et une deuxième couche C2 radialement extérieure, lesdites première et deuxième couches étant destinées à être en contact avec un sol de roulage à l'état neuf ou à l'état usé, **caractérisé en ce que** les compositions caoutchouteuses desdites première couche C1 et deuxième couche C2 comprennent plus de 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, une charge renforçante et un système plastifiant, le 1,3-diène étant le 1,3-butadiène ou l'isoprène et les unités éthylène dans ledit copolymère représentant plus de 50 % en mole de l'ensemble des unités monomères dudit copolymère et **en ce que** le rapport K entre le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 et le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la deuxième couche C2 est supérieur à 1,1, les modules de cisaillement dynamiques étant mesurés à 60°C lors d'un balayage en température à une contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz.
2. Pneumatique (1) selon la revendication 1, dans lequel les unités éthylène dans le copolymère représentent plus de 60 % en mole d'unités éthylène, de préférence plus de 70 %.
3. Pneumatique (1) selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
4. Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère contient des unités de formule (I) ou des unités de formule (II-1) ou encore des unités de formule (I) et de formule (II-1) telles que :



5. Pneumatique (1) selon la revendication 4 dans lequel les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II-1) dans le copolymère, respectivement o et

p, satisfont à l'équation éq. 1 suivante (éq. 1), de manière préférentielle à l'équation (éq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère, avec :

$$0 < o+p \leq 25 \quad (\text{éq. 1})$$

$$0 < o+p < 20 \quad (\text{éq. 2})$$

6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène porte en extrémité de chaîne un groupe fonctionnel F1 qui est une fonction silanol ou alcoxysilane.
7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante de la composition caoutchouteuse de la couche C1 ou de la couche C2 comporte de 35 à 100 pce d'une charge renforçante qui comprend une silice.
8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le système plastifiant des compositions caoutchouteuses des couches C1 et C2 comporte une résine plastifiante hydrocarbonée et un agent plastifiant liquide hydrocarboné, le taux total de résine plastifiante hydrocarbonée et d'agent plastifiant liquide hydrocarboné étant supérieur à 10 pce et inférieur ou égal à 80 pce.
9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la résine plastifiante hydrocarbonée a une température de transition vitreuse supérieure à 20°C.
10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition caoutchouteuse de la couche C1 présente un ratio massique entre le taux de charge renforçante et le taux du système plastifiant supérieur ou égal à 1,1.
11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition caoutchouteuse de la couche C2 présente un ratio massique entre le taux de charge renforçante et le taux du système plastifiant inférieur à 1,2.
12. Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition caoutchouteuse de la première couche C1 et/ou de la seconde couche C2 comprend plus de 70 pce dudit copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène et de préférence plus de 90 pce.
13. Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est le seul élastomère de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 et/ou de la composition caoutchouteuse de la deuxième couche C2.
14. Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le module de cisaillement dynamique de la composition caoutchouteuse de la première couche C1 est compris entre 1 et 2,5 MPa, le module de cisaillement dynamique

étant mesuré à 60°C lors d'un balayage en température à une contrainte imposée de 0,7 MPa et à une fréquence de 10 Hz.

15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, ladite bande de roulement comportant des nervures séparées par des rainures avec un fond, la limite d'utilisation dudit pneumatique étant défini par une hauteur radiale h minimale desdites nervures relativement aux fonds desdites rainures, VC1 et VC2 étant les volumes de matériaux C1 et C2 se trouvant dans la bande de roulement à une hauteur radiale supérieure à ladite hauteur radiale minimale h , le rapport VC1/VC2 est supérieur à 15%, préférentiellement supérieur à 25% et encore plus préférentiellement supérieur à 35%.

1/1

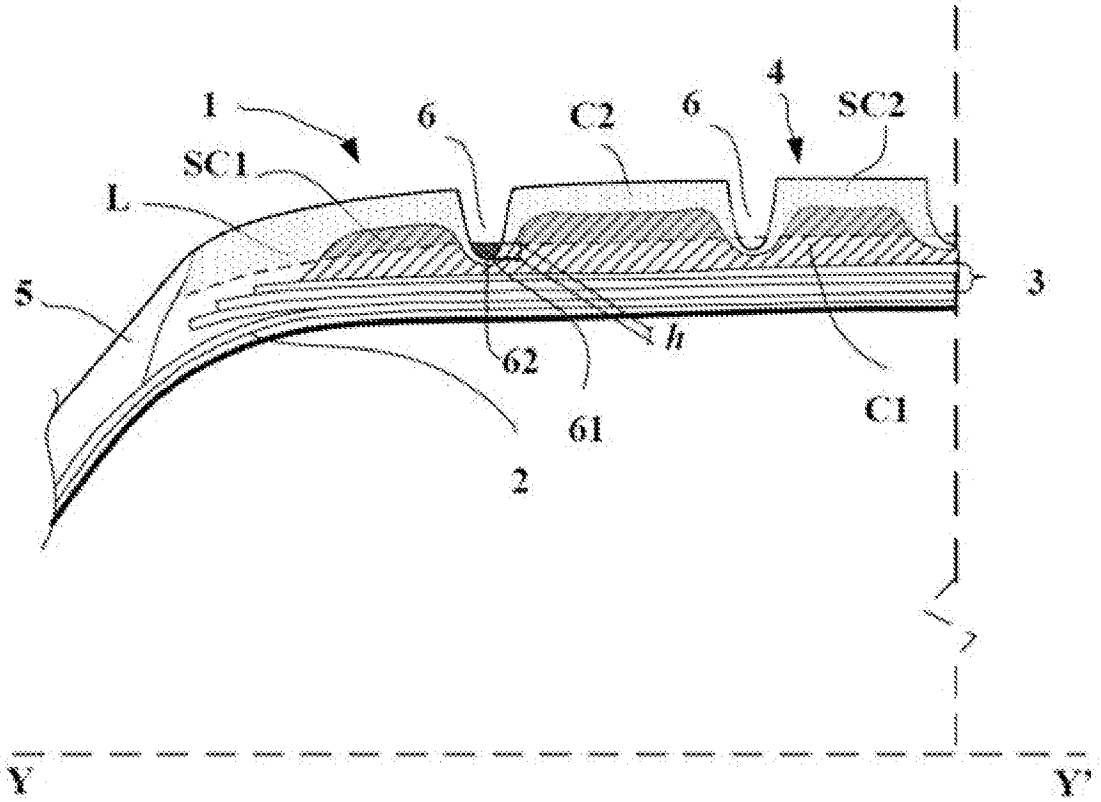


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/052996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>B60C 11/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 23/08</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C; C08F; C08L		
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	WO 2018100275 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 07 June 2018 (2018-06-07) the whole document	1-15
A	WO 2018104671 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 June 2018 (2018-06-14) the whole document	1-15
A	FR 3001223 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 July 2014 (2014-07-25) the whole document	1-15
A	US 2018291131 A1 (WU CHUNJI [CN] ET AL) 11 October 2018 (2018-10-11) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 March 2020		Date of mailing of the international search report 17 March 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Höfler, Thomas Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/052996

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018100275	A1	07 June 2018	CN	110023106	A	16 July 2019
				EP	3548309	A1	09 October 2019
				FR	3059601	A3	08 June 2018
				US	2019308455	A1	10 October 2019
				WO	2018100275	A1	07 June 2018
WO	2018104671	A1	14 June 2018	AU	2017371532	A1	04 July 2019
				BR	112019011307	A2	15 October 2019
				CN	110072707	A	30 July 2019
				FR	3060013	A1	15 June 2018
				WO	2018104671	A1	14 June 2018
FR	3001223	A1	25 July 2014	CN	104936793	A	23 September 2015
				EP	2948320	A1	02 December 2015
				FR	3001223	A1	25 July 2014
				JP	6282670	B2	21 February 2018
				JP	2016505697	A	25 February 2016
				US	2015353716	A1	10 December 2015
				WO	2014114607	A1	31 July 2014
US	2018291131	A1	11 October 2018	CN	108690167	A	23 October 2018
				US	2018291131	A1	11 October 2018
				US	2019218328	A1	18 July 2019

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR2019/052996
--

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 B60C11/00 C08F210/02 C08L23/08 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) B60C C08F C08L		
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	WO 2018/100275 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 7 juin 2018 (2018-06-07) le document en entier -----	1-15
A	WO 2018/104671 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 juin 2018 (2018-06-14) le document en entier -----	1-15
A	FR 3 001 223 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 25 juillet 2014 (2014-07-25) le document en entier -----	1-15
A	US 2018/291131 A1 (WU CHUNJI [CN] ET AL) 11 octobre 2018 (2018-10-11) le document en entier -----	1-15
<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	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
4 mars 2020	17/03/2020	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Höfler, Thomas	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/052996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018100275 A1	07-06-2018	CN 110023106 A	16-07-2019
		EP 3548309 A1	09-10-2019
		FR 3059601 A3	08-06-2018
		US 2019308455 A1	10-10-2019
		WO 2018100275 A1	07-06-2018

WO 2018104671 A1	14-06-2018	AU 2017371532 A1	04-07-2019
		BR 112019011307 A2	15-10-2019
		CN 110072707 A	30-07-2019
		FR 3060013 A1	15-06-2018
		WO 2018104671 A1	14-06-2018

FR 3001223 A1	25-07-2014	CN 104936793 A	23-09-2015
		EP 2948320 A1	02-12-2015
		FR 3001223 A1	25-07-2014
		JP 6282670 B2	21-02-2018
		JP 2016505697 A	25-02-2016
		US 2015353716 A1	10-12-2015
		WO 2014114607 A1	31-07-2014

US 2018291131 A1	11-10-2018	CN 108690167 A	23-10-2018
		US 2018291131 A1	11-10-2018
		US 2019218328 A1	18-07-2019
