



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 9/02, C08L 21/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/28380</p> <p>(43) Date de publication internationale: 10 juin 1999 (10.06.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/07679</p> <p>(22) Date de dépôt international: 27 novembre 1998 (27.11.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/15130 28 novembre 1997 (28.11.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN – MICHELIN & CIE [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CUSTODERO, Emmanuel [FR/FR]; 5, rue Diderot, F-63400 Chamalières (FR). SIMONOT, Laure [FR/FR]; 68, rue de Wailly, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). TARDIVAT, Jean-Claude [FR/FR]; 7, rue du Dr. Chibret, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RIBIERE, Joël; Michelin & Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TYRES, REINFORCED WITH A CARBON BLACK COATED WITH AN ALUMINOUS LAYER</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUES, RENFORCEE D'UN NOIR DE CARBONE REVETU D'UNE COUCHE ALUMINEUSE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a sulphur-vulcanisable rubber composition, capable of being used for making tyres, comprising at least a diene elastomer, a reinforcing filler and a coupling agent ensuring the bond between the reinforcing filler and the elastomer. The invention is characterised in that said reinforcing filler consists wholly or partly of a modified carbon black having the following characteristics: (i) it is coated at least partly with an aluminium oxide and/or hydroxide layer; (ii) its specific BET surface ranges between 30 and 400 m²/g; (iii) its average particle size (in volume), marked d_w, ranges between 20 and 400 nm; (iv) its deagglomeration rate, marked α, measured by the so-called ultrasound-deagglomeration test, at 10 % of the power of an ultrasound probe of 600 watts, is greater than 1.10⁻³ μm⁻¹/s.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un agent de couplage assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge renforçante est constituée en tout ou partie d'un noir de carbone modifié ayant les caractéristiques suivantes: (i) il est revêtu au moins en partie d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium; (ii) sa surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m²/g; (iii) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w, est comprise entre 20 et 400 nm; (iv) sa vitesse de désagglomération, notée α, mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10 % de puissance d'une sonde ultrasons de 600 watts, est supérieure à 1.10⁻³ μm⁻¹/s.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

- 1 -

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUES,
RENFORCEE D'UN NOIR DE CARBONE REVETU D'UNE COUCHE ALUMINEUSE**

5 La présente invention est relative aux compositions de caoutchoucs diéniques utilisables pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier de bandes de roulement de ces pneumatiques, ainsi qu'aux charges renforçantes susceptibles de renforcer de telles compositions de caoutchouc.

10 De façon à réduire la consommation de carburant et les nuisances émises par les véhicules à moteur, des efforts importants ont été réalisés par les concepteurs de pneumatiques afin d'obtenir des pneumatiques présentant à la fois une très faible résistance au roulement, une adhérence améliorée tant sur sol sec que sur sol humide ou enneigé et une très bonne résistance à l'usure.

15 De nombreuses solutions ont ainsi été proposées pour abaisser la résistance au roulement et améliorer l'adhérence des pneumatiques, mais celles-ci se traduisent en général par une déchéance très importante de la résistance à l'usure. Il est bien connu notamment que l'incorporation de charges blanches conventionnelles comme par exemple la silice (SiO_2),
20 l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de titane (TiO_2), la craie, le talc, des argiles telles que la bentonite ou le kaolin par exemple, dans des compositions de caoutchouc utilisées pour la fabrication de pneumatiques et notamment de bandes de roulement, se traduit certes par un abaissement de la résistance au roulement et par une amélioration de l'adhérence sur sol mouillé, enneigé ou verglacé, mais aussi par une déchéance inacceptable de la résistance à l'usure liée au fait que
25 ces charges blanches conventionnelles n'ont pas de capacité de renforcement suffisante vis-à-vis de telles compositions de caoutchouc ; on qualifie généralement ces charges blanches, pour cette raison, de charges non renforçantes encore appelées charges inertes.

30 Une solution efficace à ce problème a été décrite dans la demande de brevet EP-A-0 501 227 qui divulgue une composition de caoutchouc diénique particulière renforcée d'une silice précipitée hautement dispersible. Cette composition permet de fabriquer un pneumatique ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés, en particulier celles d'adhérence, d'endurance et surtout de résistance à l'usure.

35 Depuis la publication de cette demande EP-A-0 501 227, l'intérêt pour les compositions renforcées de silice a été très largement relancé. Cependant, les silices sont de manière générale plus difficilement dispersibles que les noirs de carbone. D'autre part, les compositions chargées en silice, comparativement à celles chargées en noir de carbone, présentent de manière connue l'inconvénient d'avoir d'une part une mise en oeuvre (i.e. une
40 aptitude à la transformation ou "processability") à l'état cru plus difficile, d'autre part une très haute résistance électrique.

45 Des compositions présentant à la fois des propriétés d'hystérèse et d'adhérence améliorées, mais encore une mise en oeuvre aisée à l'état cru, un haut niveau de renforcement, et donc de résistance à l'usure, ainsi qu'une conductivité électrique élevée étaient donc tout à fait souhaitables pour les fabricants de pneumatiques.

- 2 -

La Demanderesse a découvert lors de ses recherches une composition nouvelle qui, grâce à une charge renforçante particulière, permet de manière inattendue de répondre à ces différentes exigences contradictoires.

5

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un agent de couplage assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, cette composition étant caractérisée en ce que ladite charge renforçante est constituée en tout ou partie d'un noir de carbone dit "modifié" ayant les caractéristiques suivantes:

10

- (i) il est revêtu au moins en partie d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium;
- (ii) sa surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m²/g;
- 15 - (iii) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (iv) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 watts, est supérieure à $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

20

Les compositions de l'invention, grâce à ce noir modifié et à sa combinaison spécifique de caractéristiques, notamment ses propriétés de surface particulières, possèdent non seulement des propriétés d'hystérese et d'adhérence améliorées, mais encore une conductivité électrique élevée.

25

Des compositions de caoutchouc comportant à titre de charge renforçante des noirs de carbone à surface modifiée, recouverts d'une couche siliceuse, ont certes été décrits dans des demandes de brevet récentes (voir par exemple EP-A-0 711 805, EP-A-0 799 854, EP-A-0 799 867, WO96/037547) ; ces nouvelles compositions et leur potentiel d'application en pneumatiques sont encore mal connus des fabricants de pneumatiques. Comparés à ces compositions chargées en noirs de carbone recouverts d'une couche siliceuse, les compositions de l'invention présentent au moins l'avantage notable que la couche alumineuse de surface déposée à la surface de leur charge renforçante, faite d'oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium qui de manière connue sont plus stables et chimiquement plus réactifs que les oxydes de silicium, sera par conséquent plus adhérente aux particules de noir et plus réactive que ne peut l'être une couche siliceuse. En outre, comparées à des compositions chargées en silice, même en silice hautement dispersible, les compositions de l'invention présentent l'avantage de posséder une mise en oeuvre à l'état cru qui est facilitée.

35

La demande de brevet WO97/42256 décrit quant à elle des compositions de caoutchouc diénique pouvant incorporer, à titre de charge renforçante, des noirs de carbone traités directement dans le réacteur de synthèse du noir de carbone par divers composés métalliques se présentant notamment sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbures de différents métaux (par exemple aluminium, zinc, magnésium, calcium, titane, vanadium, cobalt, nickel, zirconium, étain, antimoine, chrome, néodyme, plomb, tellure, barium, césium, fer, molybdène). Les noirs ainsi traités à très haute température dans le réacteur de synthèse

40

45

- 3 -

consistent en fait en des agrégats ou particules hybrides à deux phases, formés par un mélange intime de noir de carbone et de composé métallique, le composé métallique étant localisé tant à l'intérieur que près de la surface des agrégats ; il est précisé notamment que la teneur en atome métallique peut atteindre 50% voire même 99% de la masse de l'agrégat final (% en masse). On comprend bien que de telles charges hybrides, si elles étaient libérées par un moyen quelconque de leur fraction de composé métallique, par exemple par un traitement chimique approprié, n'auraient ni la morphologie ni les propriétés d'un noir de carbone conventionnel, mais celles de résidus carbonés à forte porosité. En cela, les noirs de carbone traités décrits dans WO97/42256 ne doivent pas être confondus avec des noirs de carbone uniquement revêtus d'une couche de composé métallique qui, après élimination d'un tel revêtement, retrouveraient quant à eux leur structure initiale.

Rien n'est dit en outre dans WO97/42256 sur une composition de caoutchouc selon l'invention, chargée d'un noir de carbone modifié ayant les caractéristiques spécifiques de surface BET, de taille de particules d_w et de vitesse de désagglomération α précitées.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention pour la fabrication d'articles en caoutchouc, en particulier de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à ces pneumatiques, ces articles semi-finis étant notamment choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre. L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation d'une telle composition de caoutchouc pour la fabrication des flancs ou des bandes de roulement, en raison de ses bonnes propriétés hystérétiques.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques et ces articles en caoutchouc eux-mêmes lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

La composition conforme à l'invention est particulièrement adaptée à la confection de bandes de roulement de pneumatiques destinés à équiper des véhicules de tourisme, camionnette, deux roues et poids-lourds, avions, engins de génie civil, agricole, ou de manutention, ces bandes de roulement pouvant être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage de pneumatiques usagés.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 à 3 relatives à ces exemples qui représentent:

- un schéma de dispositif apte à mesurer la vitesse de désagglomération aux ultrasons (α) d'une charge se présentant sous la forme d'agglomérats (fig. 1);
- des courbes d'évolution de la taille des agglomérats au cours d'une sonification à l'aide du dispositif de la figure 1, pour des charges conformes ou non à l'invention, courbes à partir desquelles sont déterminées les vitesses de désagglomération α (fig. 2 et fig. 3).

I. MESURES ET TESTS UTILISES

I-1. Caractérisation des charges renforçantes

5

Les charges renforçantes utilisées sont caractérisées comme indiqué ci-après.

a) surface spécifique BET:

- 10 La surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans *"The Journal of the American Chemical Society"* Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NF-T45-007 (novembre 1987).

b) taille moyenne des particules d_w :

15

La taille moyenne (en masse) des particules, notée d_w , est mesurée de manière classique après dispersion, par désagglomération aux ultrasons, de la charge à analyser dans une solution aqueuse à 15% d'éthanol et 0,05% d'un agent tensioactif non ionique (% en volume).

- 20 Le terme "particule" utilisé dans la présente demande doit être compris dans son sens générique habituel d'agrégat, et non dans celui de particule élémentaire éventuelle pouvant former une partie de cet agrégat (par agrégat, il faut entendre de manière connue un ensemble insécable de particules élémentaires, produit lors de la synthèse de la charge).

- 25 La détermination a lieu au moyen d'un photosédimentomètre centrifuge type "DCP" ("Disk Centrifuge Photosedimentometer" commercialisé par la société Brookhaven Instruments). Une suspension de 10 mg de noir de carbone est préalablement réalisée dans 40 ml d'une solution aqueuse à 15% d'éthanol et 0,05% d'un agent tensioactif non ionique (% en volume), par action durant 10 minutes à 60% de puissance (soit 60 % de la position maxi du "tip amplitude") d'une sonde ultrasons de 600 watts (Sonificateur Vibracell 1/2 pouce commercialisé par la société Bioblock). Pendant la sonification, un gradient composé de 30 15 ml d'eau (à 0,05% d'un tensioactif non ionique) et de 1 ml d'éthanol est injecté dans le disque du sédimentomètre en rotation à 8000 tours/min afin de constituer un "step gradient". Ensuite, 0,3 ml de la suspension de noir de carbone est injecté à la surface du gradient ; après 35 sédimentation durant 120 min, la distribution en masse des tailles de particule et la taille moyenne en masse d_w ($d_w = \Sigma(n_i d_i^5) / \Sigma(n_i d_i^4)$ avec n_i nombre d'objets de la classe de taille d_i) sont calculées par le logiciel du sédimentomètre.

c) vitesse de désagglomération α :

40

La vitesse de désagglomération notée α est mesurée au test dit "test de désagglomération aux ultrasons", à 10% de puissance d'une sonde de 600 watts. Ce test permet de mesurer en continu l'évolution de la taille des agglomérats de particules durant une sonification, selon les indications ci-après.

45

- 5 -

Le montage utilisé est constitué d'un granulomètre laser (type "Mastersizer S", commercialisé par Malvern Instruments - source laser He-Ne émettant dans le rouge, longueur d'onde 632,8 nm) et de son préparateur ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), entre lesquels a été intercalée une cellule de traitement en flux continu (Bioblock M72410) munie d'une sonde ultrasons (Sonificateur 1/2 pouce type Vibracell de 600 watts commercialisé par la société Bioblock).

Une faible quantité (15 mg) de charge à analyser est introduite dans le préparateur avec 160 ml d'une solution aqueuse contenant 20 % en masse d'éthanol, la vitesse de circulation étant fixée à son maximum. Au moins trois mesures consécutives sont réalisées pour déterminer selon la méthode de calcul connue de Fraunhofer (matrice de calcul Malvern 3\$\$\$D) le diamètre initial moyen (en volume) des agglomérats, noté $d_v[0]$. La sonification est ensuite établie à une puissance de 10% (soit 10% de la position maxi du "tip amplitude") et on suit durant 8 minutes environ l'évolution du diamètre moyen en volume $d_v[t]$ en fonction du temps "t" à raison d'une mesure toutes les 10 secondes environ. Après une période d'induction d'environ 3 minutes, il est observé que l'inverse du diamètre moyen en volume $1/d_v[t]$ varie linéairement avec le temps "t" (régime stable de désagglomération). La vitesse de désagglomération α est calculée par régression linéaire de la courbe d'évolution de $1/d_v[t]$ en fonction du temps "t", dans la zone de régime stable de désagglomération. Elle est exprimée en $\mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

A titre d'exemple et de référence, le test de désagglomération aux ultrasons ci-dessus, appliqué à une silice témoin bien connue de l'homme du métier pour sa très haute dispersibilité (silice commercialisée par la société Rhône-Poulenc sous la référence Zeosil 1165MP), conduit à une vitesse de désagglomération, notée α_o , d'environ $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

La figure 1 schématise un exemple de montage du dispositif de mesure utilisable pour la réalisation de ce test de désagglomération aux ultrasons. Ce dispositif consiste en un circuit fermé 1 dans lequel peut circuler un flux 2 d'agglomérats de particules en suspension dans un liquide 3. Ce dispositif comporte essentiellement un préparateur d'échantillon 10, un granulomètre laser 20 et une cellule de traitement 30. Une mise à la pression atmosphérique (13, 33), au niveau du préparateur d'échantillon 10 et de la cellule de traitement 30 elle-même, permet l'élimination en continu des bulles d'air qui se forment durant la sonification (i.e. l'action de la sonde ultrasons).

Le préparateur d'échantillon 10 ("Malvern Small Sample Unit MSX1") est destiné à recevoir l'échantillon de charge à tester (telle quelle ou déjà en suspension dans le liquide 3) et à l'envoyer à travers le circuit 1 à une vitesse réglée (potentiomètre 17), sous la forme d'un flux 2 de suspension liquide. Ce préparateur 10 consiste simplement en une cuve de réception qui contient, et à travers laquelle circule, la suspension à analyser. Il est équipé d'un moteur d'agitation 15, à vitesse modulable, afin d'éviter une sédimentation des agglomérats de particules de la suspension ; une mini-pompe centrifuge 16 est destinée à assurer la circulation de la suspension 2 dans le circuit 1 ; l'entrée 11 du préparateur 10 est reliée à l'air libre via une ouverture 13 destinée à recevoir l'échantillon de charge à tester et/ou le liquide 3 utilisé pour la suspension.

- 6 -

- 5 Au préparateur 10 est connecté un granulomètre laser 20 ("Mastersizer S") dont la fonction est de mesurer en continu, à intervalles de temps réguliers, la taille moyenne " d_v " des agglomérats, au passage du flux 2, grâce à une cellule de mesure 23 à laquelle sont couplés les moyens d'enregistrement et de calcul automatiques du granulomètre 20. On rappelle ici brièvement que les granulomètres laser exploitent, de manière connue, le principe de la diffraction de la lumière par des objets solides mis en suspension dans un milieu dont l'indice de réfraction est différent de celui du solide. Selon la théorie de Fraunhofer, il existe une relation entre la taille de l'objet et l'angle de diffraction de la lumière (plus l'objet est petit et plus l'angle de diffraction sera élevé). Pratiquement, il suffit de mesurer la quantité de lumière diffractée pour différents angles de diffraction pour pouvoir déterminer la distribution de taille (en volume) de l'échantillon, d_v correspondant à la moyenne de cette distribution ($d_v = \Sigma(n_i d_i^4) / \Sigma(n_i d_i^3)$ avec n_i nombre d'objets de la classe de taille d_i).
- 10
- 15 Intercalée entre le préparateur 10 et le granulomètre laser 20 se trouve enfin une cellule de traitement 30 équipée d'une sonde ultrasons 35 (convertisseur 34 et tête de sonde 36) destinée à casser en continu les agglomérats de particules au passage du flux 2.

- 20 On préfère que la cellule de traitement 30 soit disposée entre la sortie 22 du granulomètre 20 et l'entrée 11 du préparateur 10, de telle manière que, en fonctionnement, le flux 2 de particules sortant du préparateur 10 traverse d'abord le granulomètre laser 20 avant d'entrer dans la cellule de traitement 30. Cette disposition a deux avantages majeurs pour les mesures : d'une part, les bulles d'air dues à l'action de la sonde ultrasons sont éliminées à la traversée du préparateur 10 (qui est à l'air libre), c'est-à-dire avant l'entrée dans le granulomètre 20 ; elles ne perturbent donc pas la mesure de diffraction laser ; d'autre part, l'homogénéité de la suspension est améliorée par un passage préalable dans le préparateur 10.
- 25

- 30 La cellule de traitement 30 est de préférence agencée de telle manière que le flux 2 de particules qui y pénètre, par une entrée 31, passe d'abord devant la tête 36 de la sonde ultrasons 35 ; cette disposition non conventionnelle (le flux 2 entre par le bas 31 de la cellule, et non par le haut 32) présente les avantages suivants: d'une part, toute la suspension circulante 2 est forcée de passer devant l'extrémité 36 de la sonde ultrasons 35, zone la plus active en termes de désagglomération ; d'autre part, cette disposition permet un premier dégazage après sonification dans le corps de la cellule de traitement 30 elle-même, la surface de la suspension 2 étant alors en contact avec l'atmosphère au moyen d'un tuyau 33 de faible diamètre.
- 35

- 40 Le flux 2 est de préférence thermostaté par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement 40 disposé, au niveau de la cellule 30, dans une double enveloppe entourant la sonde 35, la température étant contrôlée par exemple par une sonde de température 14 plongeant dans le liquide 3 au niveau du préparateur 10. La disposition des différents éléments du dispositif de mesure est optimisée de façon à limiter autant que possible le volume circulant, c'est-à-dire la longueur des tuyaux de raccordement (par exemple des tuyaux souples).

45

I-2. Caractérisation des compositions de caoutchouc

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

5

a) plasticité Mooney:

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme AFNOR-NF-T43-005 (Novembre 1980). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant :
10 composition à l'état cru est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unités Mooney" (UM).

b) essais de traction:

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Ils sont effectués, sauf indications différentes, conformément à la norme AFNOR-NF-T46-002 de septembre 1988.

20

On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants à 10 % d'allongement (M10), 100 % d'allongement (M100) et 300 % d'allongement (M300), calculés en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme
25 AFNOR-NF-T40-101 (décembre 1979).

c) pertes hystériques:

Les pertes hystériques (PH) sont mesurées par rebond à 60°C au 6ème choc, et exprimées en
30 % selon la relation suivante:

$$PH (\%) = 100 [(W_0 - W_1) / W_0] , \text{ avec } W_0 : \text{énergie fournie ; } W_1 : \text{énergie restituée.}$$

d) propriétés dynamiques:

35

Les propriétés dynamiques, notées ΔG^* et $\tan(\delta)_{\max}$, mesurées en fonction de la déformation, sont effectuées à 10 Hertz avec une déformation crête-crête allant de 0,15% à 50%. La non-linéarité ΔG^* est la différence de module de cisaillement entre 0,15% et 50% de déformation, exprimée en MPa. L'hystérèse est exprimée par la mesure de $\tan(\delta)_{\max}$ qui correspond au
40 maximum de $\tan(\delta)$.

II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

5 Outre les additifs habituels ou ceux susceptibles d'être utilisés dans une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre et utilisable pour la fabrication de pneumatiques, les compositions selon l'invention comportent comme constituants de base au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un agent de couplage entre la charge renforçante et l'élastomère, ladite charge renforçante étant constituée en tout ou partie d'un noir de carbone modifié tel que décrit en détail plus loin.

10

II-1. Elastomère diénique

15 Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

20

C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

25

Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

30

Ces définitions étant données, on entend en particulier par élastomère diénique susceptible d'être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention:

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

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

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

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

- 9 -

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

- 5 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.
- 10 A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.
- 15 Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, 20 microséquencés, être préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une 25 teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse (Tg) entre -40°C et -80°C, les copolymères isoprène- 30 styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement 35 comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie 40 isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

Bien entendu, l'élastomère peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent 45 de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. L'élastomère peut également être du

- 10 -

caoutchouc naturel ou un coupage à base de caoutchouc naturel avec tout élastomère, notamment diénique, synthétique.

De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

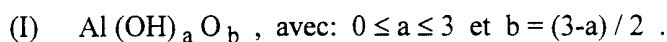
Lorsque la composition conforme à l'invention est destinée à une bande de roulement pour pneumatique, l'élastomère diénique est de préférence un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90 % de liaisons cis-1,4.

II-2. Charge renforçante

La composition conforme à l'invention est renforcée, au moins en partie, d'un noir de carbone à surface modifiée, dénommé "noir de carbone modifié" ou "noir modifié", ayant les caractéristiques suivantes:

- (i) il est revêtu au moins en partie d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium;
- (ii) sa surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m²/g;
- (iii) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
- (iv) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 watts, est supérieure à $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.

Par oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, on entend tout composé d'aluminium répondant, aux impuretés et à l'eau d'hydratation près, à la formule générale (I) qui suit (a et b nombres réels):



Une telle formule englobe les oxydes d'aluminium purs ou alumines Al_2O_3 ($a=0$), les tri-hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($a=3$), les oxyde-hydroxydes intermédiaires ($0 < a < 3$), ainsi que leurs formes hydratées éventuelles, ou un mélange de tri-hydroxydes et/ou oxyde-hydroxydes d'aluminium. Cette formule est donnée aux impuretés près étant entendu que les oxydes et/ou hydroxydes d'aluminium présents à la surface du noir de carbone modifié peuvent comporter une certaine proportion d'impuretés liées au procédé mis en oeuvre pour la fabrication de la charge.

On sait de manière générale que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient notamment que cette dernière soit présente dans la matrice caoutchouteuse sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à d'autre part à se désagglomérer afin de se disperser de façon homogène dans l'élastomère.

- 10 La dispersibilité intrinsèque d'une charge peut être évaluée à l'aide du test dit de désagglomération aux ultrasons décrit au chapitre I précédent, par mesure de sa vitesse de désagglomération α .

On a constaté que pour une vitesse α supérieure à $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$, le noir modifié présente une bonne dispersibilité. c'est-à-dire que peu d'agglomérats microniques sont observés par réflexion en microscopie optique sur une coupe de composition caoutchouteuse préparée selon les règles de l'art.

Pour une dispersion encore meilleure du noir modifié dans la matrice de caoutchouc diénique, et donc pour un renforcement optimal, on préfère que la vitesse de désagglomération α soit supérieure à $1,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$. Ceci est particulièrement avantageux notamment lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de bandes de roulement présentant une faible résistance au roulement.

Pour une surface BET inférieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, les compositions présentent certes une mise en oeuvre facilitée et une hystérèse réduite, mais on observe une déchéance des propriétés de rupture et de résistance à l'usure en pneumatique ; pour des surfaces BET supérieures à $400 \text{ m}^2/\text{g}$, la mise en oeuvre à l'état cru devient plus difficile (plasticité Mooney plus élevée) et la dispersion de la charge s'en trouve dégradée. Pour des tailles d_w trop élevées, supérieures à 400 nm , les particules se comportent comme des défauts qui localisent les contraintes et sont préjudiciables à l'usure ; des tailles d_w trop petites, inférieures à 20 nm , vont par contre pénaliser la mise en oeuvre à l'état cru et la dispersion de la charge au cours de cette mise en oeuvre.

Pour toutes les raisons exposées ci-dessus, la surface BET est de préférence comprise dans un domaine allant de 50 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et la taille de particules d_w est de préférence comprise dans un domaine allant de 30 à 200 nm .

Le noir de carbone modifié, grâce à sa couche alumineuse de surface, présente en outre une réactivité de surface élevée, i.e. un taux élevé de fonctions réactives de surface (Al-OH), vis-à-vis de l'agent de couplage, ce qui est particulièrement favorable aux propriétés mécaniques des compositions de caoutchouc de l'invention, c'est-à-dire à la fonction de renforcement remplie par la charge.

De préférence, le taux d'aluminium (de l'élément Al) présent à la surface du noir de carbone modifié est supérieur à $0,25\%$, plus préférentiellement supérieur à $0,5\%$, encore plus

- 12 -

préférentiellement ajusté dans un domaine compris entre 0,5% et 5% (% en masse de noir modifié, déterminé par analyse chimique).

5 En dessous des minima indiqués, l'effet d'abaissement de l'hystérèse peut être insuffisant, selon la nature des compositions utilisées notamment de celle de l'élastomère, alors qu'au-delà du taux maximal préconisé, on n'observe généralement plus d'amélioration de l'hystérèse alors que l'on s'expose au risque d'aboutir d'une part à une dispersibilité trop faible du noir modifié, inconvénient connu des charges blanches par rapport au noir de carbone, d'autre part à une
10 diminution d'adhérence de la couche alumineuse à la surface du noir de carbone. Un taux supérieur à 5% nécessiterait par ailleurs des quantités plus importantes de produit précurseur (alkoxyde d'aluminium) voire des temps d'imprégnation plus longs lors de la fabrication, ce qui est économiquement moins intéressant.

15 Pour une optimisation de l'adhérence de la couche alumineuse à la surface du noir ainsi que la dispersibilité de la charge dans la composition de caoutchouc, en particulier lorsque cette composition est destinée à une bande de roulement de pneumatique à faible résistance au roulement, on préfère que le taux d'aluminium soit ajusté entre 0,5% et 3%.

20 Le noir modifié ci-dessus peut être utilisé seul ou associé à une autre charge renforçante, par exemple à une silice renforçante ; dans un tel cas, on utilise de préférence une silice précipitée hautement dispersible, en particulier lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil
25 KS 430 de la société Akzo, la silice BV3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP et 1115MP de la société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber.

30 Le noir modifié, seul ou éventuellement associé à de la silice, peut également être utilisé en coupage, i.e. en mélange, avec du noir de carbone conventionnel.

De préférence, dans les compositions conformes à l'invention, le noir modifié constitue la majorité, i.e. plus de 50 % en poids, de la charge renforçante totale ; il peut avantageusement constituer la totalité de la charge renforçante.

35 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale dans les compositions de l'invention, est compris dans un domaine allant de 20 à 300 pce, plus préférentiellement de 30 à 150 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées : de manière connue, le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que
40 poids lourd.

Synthèse du noir modifié

Le noir de carbone modifié peut être obtenu selon le procédé qui suit:

45

- a) - on part d'un noir de carbone de grade pneumatique;

- 13 -

- b) - on imprègne le noir de carbone de départ d'une suspension colloïdale formée par hydrolyse d'une solution d'alkoxyde d'aluminium dans un solvant alcoolique;
- c) - on élimine le solvant alcoolique par évaporation;
- d) - on traite thermiquement le noir ainsi imprégné de manière à transformer la couche alumineuse présente à sa surface en une couche adhérente d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium.

Comme noir de carbone de départ conviennent tous les noirs de carbone renforçants conventionnellement utilisé dans les pneumatiques, particulièrement dans les bandes de roulement de ces pneumatiques, notamment des noirs du type HAF ("High Abrasion Furnace"), ISAF ("Intermediate Super Abrasion Furnace"), SAF ("Super Abrasion Furnace"). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).

De préférence, ces noirs de carbone de départ ont les caractéristiques suivantes:

- une surface BET comprise entre 20 et 200 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 50 et 170 m²/g;
- une taille moyenne (en masse) de particules d_w comprise entre 20 et 400 nm, plus préférentiellement comprise entre 30 et 200 nm.

A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs de départ préférentiels, on citera les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

Par suspension colloïdale, on entend de manière connue une suspension de phase solide dans un liquide dont la taille des objets solides est inférieure au micromètre. Pour la formation de la suspension colloïdale d'imprégnation, on dissout sous agitation et température l'alkoxyde d'aluminium dans l'alcool sélectionné, par exemple le méthanol, l'éthanol, l'(iso)propanol, les différents isomères du butanol, puis on hydrolyse le tout par addition d'eau. L'alkoxyde d'aluminium utilisé est de préférence un alkoxyde d'aluminium comportant de 1 à 6 atomes de carbone, par exemple un méthoxyde, un éthoxyde, un (iso)propoxyde ou les butoxydes d'aluminium, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

L'étape d'imprégnation peut être conduite à la température ambiante (20°C) ou à une température supérieure, par exemple entre 30°C et 65°C selon la nature de l'alcool ou des alcools utilisés, bien sûr inférieure à la température d'ébullition de la suspension, étant entendu que la température choisie peut être proche de cette température d'ébullition. La durée d'imprégnation est choisie suffisamment longue, de quelques minutes à quelques heures selon les cas, afin de créer des interactions physico-chimiques suffisantes entre la surface du noir de carbone et le composé à base d'aluminium.

De préférence, la suspension colloïdale d'imprégnation comporte de l'acide nitrique utilisé à la fois en tant que catalyseur d'hydrolyse de la solution d'alkoxyde et en tant qu'agent peptisant pour la suspension colloïdale. Après réaction, l'acide nitrique sera éliminé par lavage à l'eau du noir imprégné. L'élimination du solvant alcoolique, après imprégnation du noir de carbone,

- 14 -

peut être réalisée par tout moyen approprié, par exemple par évacuation sous vide, sous agitation.

5 L'étape de traitement thermique est conduite de préférence sous gaz inerte, par exemple sous argon, la température de traitement étant de préférence comprise entre 100°C et 900°C, plus préférentiellement entre 150°C et 850°C. De manière générale, plus cette température de traitement est élevée, plus la formule (I) définie précédemment "se déplace" de l'hydroxyde vers l'oxyde (diminution de a et augmentation de b) ; un traitement à une température de 800-850°C, par exemple, conduira à une couche alumineuse essentiellement constituée d'alumine
10 (Al₂O₃).

II-3. Agent de couplage

15 Il est bien connu de l'homme du métier qu'il est nécessaire d'utiliser, pour une silice renforçante, un agent de couplage (silice/élastomère), encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la liaison entre la charge blanche et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de la matrice élastomérique.

20 Le noir modifié, en raison de sa couche alumineuse de surface, nécessite lui aussi l'emploi d'un tel agent de couplage pour assurer pleinement sa fonction de charge renforçante dans la composition de caoutchouc conforme à l'invention.

25 Par agent de "couplage" (charge/élastomère), on entend plus précisément un agent apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge considérée et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge au sein de la matrice élastomérique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

- 30 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);
- 35 - X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;
- T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

40 Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, comportent la fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

45 De tels agents de couplage, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents ; on se reportera par exemple aux brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594 ou aux brevets plus récents US-A-5 580 919,

- 15 -

US-A-5 583 245, US-A-5 663 396, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, qui décrivent en détail de tels composés connus.

On peut utiliser en fait tout agent de couplage connu pour assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison ou couplage entre silice et élastomère diénique, tels que des organosilanes, en particulier des alcoxysilanes polysulfurés comme les polysulfures, notamment les tétrasulfures, de bis(trialkoxyl(C₁-C₄)-silylpropyl), en particulier de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). On utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69.

L'homme du métier saura ajuster la teneur en agent de couplage dans les compositions de l'invention, en fonction de l'application visée, de la nature du polymère mis en oeuvre, et de la quantité de noir modifié utilisé, complétée le cas échéant de toute charge blanche renforçante utilisée à titre de charge complémentaire.

De manière à tenir compte des différences de surface spécifique et de densité des charges renforçantes susceptibles d'être utilisées, ainsi que des masses molaires des agents de couplage, il est préférable de déterminer le taux optimal d'agent de couplage, pour le noir modifié, en moles par mètre carré de noir modifié, calculé à partir du rapport pondéral [agent de couplage/noir modifié], de la surface BET du noir modifié et de la masse molaire de l'agent de couplage (notée *M* ci-après), selon la relation suivante:

$$(\text{moles/m}^2 \text{ noir modifié}) = [\text{agent de couplage/ noir modifié}] (1/\text{BET}) (1/M)$$

Bien entendu, une relation équivalente sera appliquée par exemple à de la silice si elle est utilisée à titre de charge blanche renforçante complémentaire, pour déterminer également le taux optimal d'agent de couplage supplémentaire pour cette silice, en moles par mètre carré de cette charge blanche.

Préférentiellement, la quantité (totale) d'agent de couplage utilisée dans les compositions conformes à l'invention est comprise entre 10⁻⁷ et 10⁻⁵ moles par mètre carré de [noir de carbone modifié plus le cas échéant de charge blanche renforçante associée]. Plus préférentiellement encore, la quantité d'agent de couplage est comprise entre 5.10⁻⁷ et 5.10⁻⁶ moles par mètre carré de [noir de carbone modifié plus le cas échéant de charge blanche renforçante associée].

40

II-4. Additifs divers

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention contiennent, outre les composés déjà décrits, tout ou partie des constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des pigments, des antioxydants, des antiozonants, un système de réticulation à

- 16 -

base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, etc ...

5 Les compositions conformes à l'invention pourraient également contenir, en complément des agents de couplage décrits précédemment, des agents de recouvrement pour charge blanche, tels que par exemple des alkylalkoxysilanes, des polyols, des amines. Ces compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

10

II-5. Préparation des compositions

15 Les compositions de caoutchouc sont préparées en mettant en oeuvre les polymères diéniques selon des techniques tout à fait connues, par exemple par travail thermomécanique en une ou deux étapes dans un mélangeur interne à palettes, suivi d'un mélangeage sur mélangeur externe.

20 Selon un procédé classique en une étape, on introduit par exemple dans un mélangeur interne usuel tous les constituants nécessaires à l'exception du système de vulcanisation. Le résultat de cette première étape de mélangeage est repris ensuite sur un mélangeur externe, généralement un mélangeur à cylindres, et on y ajoute alors le système de vulcanisation. Une seconde étape peut être ajoutée dans le mélangeur interne, essentiellement dans le but de faire subir au mélange un traitement thermique complémentaire.

25

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III-1. Synthèse du noir modifié

30

La synthèse est réalisée conformément aux indications données au paragraphe II-2 du chapitre II précédent, selon les conditions particulières qui suivent.

a) préparation de la solution d'imprégnation:

35

40 Dans un premier temps, 8,0 g d'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ à 98% commercialisé par la société Sigma) sont dissous dans 200 ml d'éthanol anhydre par agitation magnétique à 500 tours/min à une température de 60°C ; au bout d'une heure, on ajoute 42,4 g d'eau déminéralisée et on maintient l'agitation à 60°C ; deux heures plus tard, on ajoute 10 ml d'acide nitrique concentré (à 53%) et on abaisse progressivement la température jusqu'à température ambiante, en laissant ainsi l'agitation pendant 12h. On obtient ainsi une suspension colloïdale par hydrolyse de la solution alcoolique d'isopropoxyde d'aluminium.

45

b) imprégnation du noir de carbone:

40 g de noir de carbone N234 sont placés dans le ballon d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-124 de Büchi commercialisé par la société Bioblock). La température du bain est fixée à 50°C et la vitesse de rotation à 80 tours/min (temps "t" = 0). Après 55 min d'agitation (soit t=55min), on ajoute un tiers de la solution d'imprégnation, un autre tiers à t=85 min, et enfin le dernier tiers à t=115 min. On maintient ainsi l'agitation durant environ trois heures, puis on fait le vide (t=5h) pour évacuer l'excès de solvant alcoolique; après 30 minutes, la température du bain est fixée à 60°C et on poursuit ainsi l'agitation sous vide jusqu'à t=7h, pour une évacuation complète du solvant. Le noir de carbone ainsi imprégné est alors retiré du ballon, placé dans une étuve sous vide (200 mm de Hg) et séché à 100°C pendant une nuit. Le noir ainsi traité est ensuite extrait par l'eau durant 48 heures au Soxhlet, puis séché à nouveau dans les mêmes conditions.

c) traitement thermique:

Le noir de carbone est ensuite placé dans un four tubulaire (type Carbolite CTF15/75 610 commercialisé par la société Osi), sous flux d'argon (200 ml/min), puis soumis au cycle thermique suivant: 30 min à 200°C, puis 1 heure à 800°C ; les rampes de montée en température sont fixées à 10°C/min.

Les caractéristiques du noir de carbone ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 1. On note que la taille des particules d_w n'est pas significativement modifiée par rapport au noir de départ, mais que sa surface BET est par contre fortement augmentée, de plus de 50%. Le taux d'aluminium est élevé, d'environ 1,5%, résultat bien corrélé au taux de cendres mesuré.

D'autre part, la vitesse de désagglomération α est nettement supérieure à la limite inférieure fixée de $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ (soit $2/3$ de α_0). Une vitesse α de $3.1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ doit être considérée ici comme particulièrement élevée, puisque supérieure de 100% environ à la vitesse α_0 enregistrée sur une silice témoin hautement dispersible (Zeosil 1165MP).

Les figures 2 et 3 reproduisent les courbes d'évolution $[1/d_v(t) = f(t)]$ de la taille des agglomérats, enregistrées au test de désagglomération aux ultrasons, respectivement pour le noir modifié et pour cette silice témoin hautement dispersible (Zeosil 1165MP), la vitesse α déterminée étant la pente de la droite $[1/d_v(t) = f(t)]$.

On voit bien sur ces figures 2 et 3 que les premiers points enregistrés ("t" variant de 0 à 30 s environ) correspondent à la mesure du diamètre initial $d_v[0]$, suivie (après mise en action de la sonde ultrasons) d'un passage progressif (ici, "t" de 30 s à 3 min environ) à un régime stable de désagglomération pendant lequel l'inverse de " d_v " varie bien linéairement avec le temps "t" ; l'enregistrement des données est stoppé ici au bout de 8 minutes environ. On en déduit par un calcul élémentaire de régression linéaire, pris en charge par le calculateur du granulomètre, la vitesse de désagglomération α dans la zone de régime stable de désagglomération.

Le noir de carbone N234 de départ présente quant à lui, au même test de désagglomération aux ultrasons, une vitesse α particulièrement élevée ($17.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$ - non représenté sur les

- 18 -

figures), ce qui était bien sûr attendu compte tenu de la très haute dispersibilité connue des noirs de carbone pour pneumatiques, de manière générale.

5 III-2. Préparation des compositions

Les compositions testées ci-après sont préparées de manière connue dans des mélangeurs de laboratoire, de la manière suivante : on introduit l'élastomère diénique dans un mélangeur interne rempli à 75 % et dont la température est d'environ 70°C, puis après un temps approprié
10 de malaxage, par exemple de l'ordre de 1 minute, on ajoute tous les autres ingrédients, y compris la charge et le cas échéant l'agent de couplage associé, à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique d'une durée de 5,5 minutes environ, avec une vitesse moyenne des palettes de 70 tours/min, jusqu'à obtenir une
15 température de tombée d'environ 140°C. On récupère le mélange ainsi obtenu puis on ajoute le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C. La vulcanisation est effectuée à 150°C (40 min).

20 III-3. Essais

On compare ci-après 2 compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication de pneumatiques ou de bandes de roulement pour pneumatiques. L'élastomère SBR (copolymère de styrène-butadiène) est préparé en solution et comprend 25% de styrène, 58% de motifs polybutadiène 1-2 et 23 % de motifs polybutadiène 1-4 trans.

25 Ces 2 compositions sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition No1 (témoin): charge renforçante conventionnelle constituée par un noir de carbone type N234;
- 30 - composition No2 (conforme à l'invention): charge renforçante constituée exclusivement par le noir de carbone N234 modifié, auquel est associé l'agent de couplage Si69 (TESPT).

L'agent de couplage Si69 a été introduit à un taux correspondant à une couverture de surface
35 d'environ $9,6 \cdot 10^{-7}$ mole/m² de noir de carbone modifié.

Les tableaux 2 et 3 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 2 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson à 150°C pendant 40 minutes (tableau 3).

40

L'étude de ces différents résultats conduit aux observations suivantes:

- la valeur de plasticité Mooney apparaît plus basse sur la composition conforme à l'invention que sur la composition témoin, résultat en tout cas révélateur d'une très
45 bonne aptitude à la mise en oeuvre à cru de la composition de l'invention;

- 19 -

- la composition conforme à l'invention présente des valeurs de modules, notamment de modules M100 et M300 indicateurs de manière connue de la qualité de renforcement, qui sont au moins égaux sinon supérieurs à ceux obtenus sur la composition témoin;

5

- la composition conforme à l'invention présente en outre des propriétés hystérétiques très avantageuses, comparées à celles offertes par le noir de carbone conventionnel, avec une diminution très sensible des pertes par rebond (PH), de la non-linéarité ΔG^* et de $\tan(\delta)_{\max}$.

10

En résumé, les compositions de l'invention présentent de manière inattendue des propriétés d'hystérèse sensiblement améliorées, sans que leurs propriétés de mise en oeuvre à l'état cru et de renforcement après cuisson soient affectées.

15 Ces résultats laissent présager à la fois une bonne aptitude de résistance à l'usure et une résistance au roulement particulièrement basse pour des bandes de roulement de pneumatiques, tout en garantissant à ces bandes de roulement une conductivité électrique satisfaisante, suffisante pour dissiper par exemple des charges électrostatiques qui peuvent se former par frottement, en particulier lors du roulage des pneumatiques.

20

On pense que le procédé spécifique de préparation du noir modifié (imprégnation à froid suivie d'un traitement thermique) permet de déposer, à la surface des particules ou agrégats de noir de carbone, une couche alumineuse fine, stable, fortement adhérente et répartie de manière relativement homogène (taille moyenne des particules peu modifiée mais forte augmentation de la surface BET).

25

Une telle qualité de revêtement de sa charge renforçante pourrait expliquer les performances inattendues de la composition de caoutchouc selon l'invention, améliorées à la fois par rapport à des compositions renforcées de noir de carbone conventionnel (baisse de l'hystérèse) et par rapport à des compositions renforcées d'une silice précipitée même hautement dispersible (augmentation de la dispersibilité ; conductivité électrique élevée).

30

Les compositions de l'invention offrent ainsi une alternative intéressante à l'emploi de compositions conventionnelles chargées de noirs de carbone ou de silices hautement dispersibles, voire de noirs de carbone revêtus d'une couche siliceuse.

35

Tableau 1

	N234	N234 modifié
Cendres 825°C/air (%)	0.06	3.24
Taux Al (%)	0.03	1.49
Densité He (g/ml)	1.9926	2.0329
Surface BET (m ² /g)	117	193
d _w (nm)	65	68
α (μm ⁻¹ /s)	0.0174	0.0031

Tableau 2

Numéro de la composition	1	2
SBR (1)	100	100
N234	50	-
N234 modifié	-	50
Si69	-	5
ZnO	3	3
Acide stéarique	1.5	1.5
Antioxydant (2)	1	1
DPG (3)	0.5	0.5
Soufre	1.5	1.5
CBS (4)	2	2

- (1) Copolymère de butadiène styrène
 (2) N-1,3 diméthylbutyl N-phénylparaphénylènediamine
 (3) Diphénylguanidine
 (4) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide

Tableau 3

Numéro de la composition	1	2
Plasticité (UM)	106	101
M10 (MPa)	6.41	6.27
M100 (MPa)	5.32	5.68
M300 (MPa)	14.09	14.25
PH (%)	31.6	28.1
ΔG* (MPa)	4.81	3.20
tan(δ) _{max}	0.345	0.291

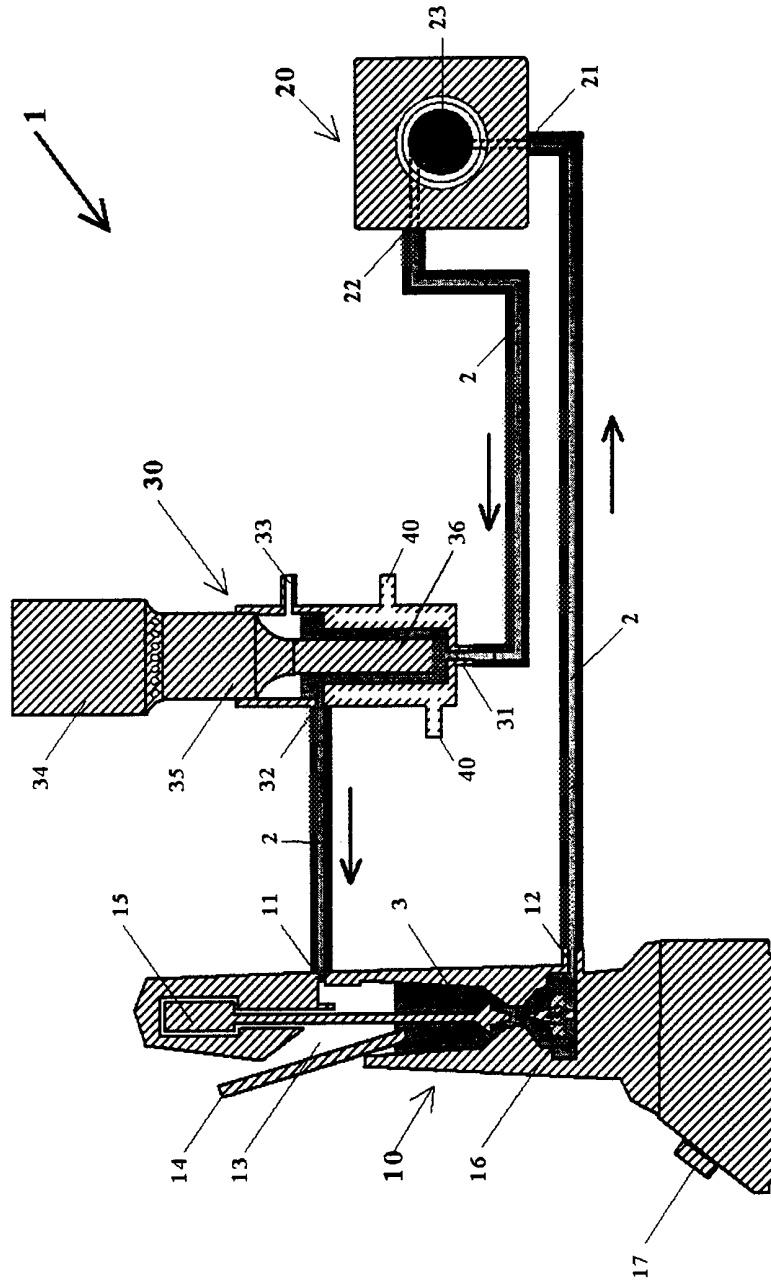
REVENDEICATIONS

1. Composition de caoutchouc vulcanisable au soufre, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un agent de couplage assurant la liaison entre la charge renforçante et l'élastomère, caractérisée en ce que ladite charge renforçante est constituée en tout ou partie d'un noir de carbone dit "modifié" ayant les caractéristiques suivantes:
 - (i) il est revêtu au moins en partie d'une couche d'oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium;
 - (ii) sa surface spécifique BET est comprise entre 30 et 400 m²/g;
 - (iii) sa taille moyenne (en masse) de particules, notée d_w , est comprise entre 20 et 400 nm;
 - (iv) sa vitesse de désagglomération, notée α , mesurée au test dit de désagglomération aux ultrasons, à 10% de puissance d'une sonde ultrasons de 600 watts, est supérieure à $1.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la vitesse de désagglomération α est supérieure à $1,5.10^{-3} \mu\text{m}^{-1}/\text{s}$.
3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le taux d'aluminium de surface du noir de carbone modifié est supérieur à 0,25% (% en masse).
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le taux d'aluminium de surface du noir de carbone modifié est compris entre 0,5% et 5%.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le noir de carbone modifié représente plus de 50 % en poids de la charge renforçante totale.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le noir de carbone modifié représente la totalité de la charge renforçante.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comporte, outre le noir de carbone modifié, de la silice à titre de charge blanche renforçante.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la charge renforçante totale est présente à raison de 20 à 300 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère).
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la quantité d'agent de couplage est comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} mole par mètre carré de noir de carbone modifié et le cas échéant de charge blanche renforçante associée.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la quantité d'agent de couplage est comprise entre 5.10^{-7} et 5.10^{-6} mole par mètre carré de noir de carbone modifié et le cas échéant de charge blanche renforçante associée.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C , ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.
13. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la fabrication d'articles en caoutchouc.
14. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à de tels pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis dans le groupe constitué les bandes de roulement, les sous-couches de bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour pneumatique sans chambre.
15. Article en caoutchouc comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
16. Pneumatique comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
17. Bande de roulement de pneumatique à base d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

1/2

Fig. 1



2/2

Fig. 2

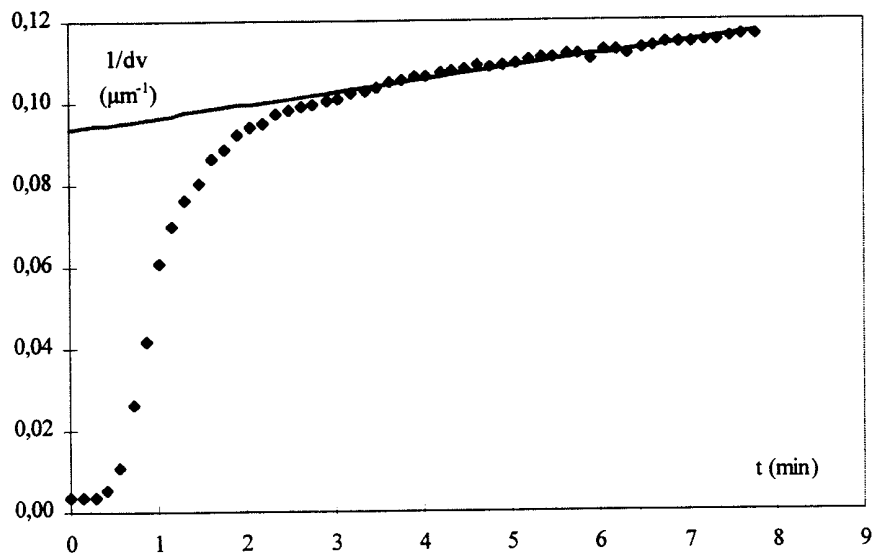
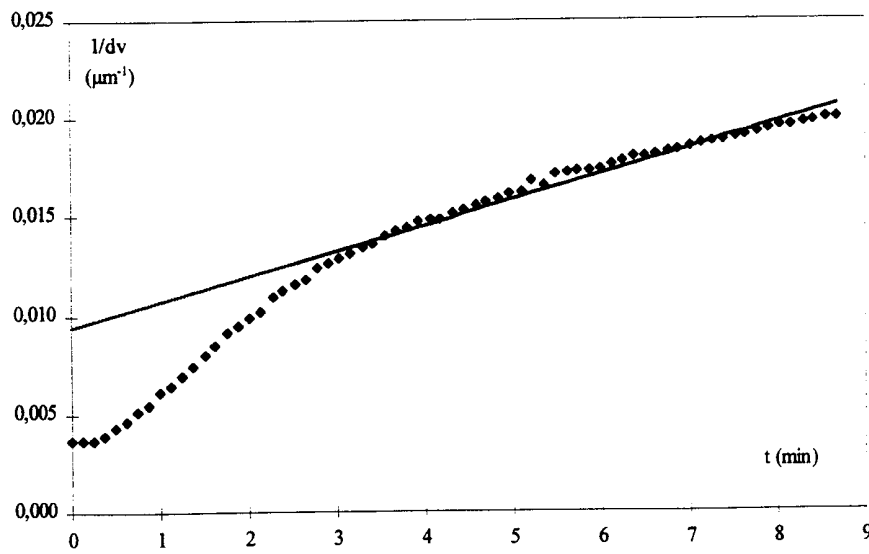


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 98/07679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K9/02 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 42256 A (CABOT CORP) 13 November 1997 cited in the application see abstract; claims see example 14; tables XI, XII ---	1-17
P, X	WO 98 42778 A (CABOT CORP) 1 October 1998 see abstract; claims; example 1; table 5 ---	1-17
P, X	EP 0 829 511 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18 March 1998 see abstract; claims see page 3, line 2 - line 6 ---	1-17
A	EP 0 735 088 A (MICHELIN & CIE) 2 October 1996 see abstract; examples see column 3, line 22 - line 36 -----	1-17

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 March 1999

Date of mailing of the international search report

07/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9742256 A	13-11-1997	AU 2825597 A	26-11-1997
		CA 2253548 A	13-11-1997
		EP 0896604 A	17-02-1999
WO 9842778 A	01-10-1998	AU 6873298 A	20-10-1998
EP 0829511 A	18-03-1998	AU 3753197 A	19-03-1998
		BR 9704649 A	12-01-1999
		CA 2209687 A	13-03-1998
		JP 10095873 A	14-04-1998
EP 0735088 A	02-10-1996	FR 2732351 A	04-10-1996
		AT 175703 T	15-01-1999
		AU 5034796 A	10-10-1996
		CA 2170717 A	30-09-1996
		CN 1134952 A	06-11-1996
		DE 69601317 D	25-02-1999
		JP 8277346 A	22-10-1996
		US 5852099 A	22-12-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 98/07679

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C08K9/02 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 42256 A (CABOT CORP) 13 novembre 1997 cité dans la demande voir abrégé; revendications voir exemple 14; tableaux XI, XII ---	1-17
P, X	WO 98 42778 A (CABOT CORP) 1 octobre 1998 voir abrégé; revendications; exemple 1; tableau 5 ---	1-17
P, X	EP 0 829 511 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18 mars 1998 voir abrégé; revendications voir page 3, ligne 2 - ligne 6 --- -/--	1-17

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/EP 98/07679

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 735 088 A (MICHELIN & CIE) 2 octobre 1996 voir abrégé; exemples voir colonne 3, ligne 22 - ligne 36 -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/EP 98/07679

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9742256	A	13-11-1997	AU 2825597	26-11-1997
			CA 2253548	13-11-1997
			EP 0896604	17-02-1999
WO 9842778	A	01-10-1998	AU 6873298	20-10-1998
EP 0829511	A	18-03-1998	AU 3753197	19-03-1998
			BR 9704649	12-01-1999
			CA 2209687	13-03-1998
			JP 10095873	14-04-1998
EP 0735088	A	02-10-1996	FR 2732351	04-10-1996
			AT 175703	15-01-1999
			AU 5034796	10-10-1996
			CA 2170717	30-09-1996
			CN 1134952	06-11-1996
			DE 69601317	25-02-1999
			JP 8277346	22-10-1996
			US 5852099	22-12-1998