

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 998 510

②1 N° d'enregistrement national : **12 61396**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 60 C 1/00 (2013.01)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.11.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.05.14 Bulletin 14/22.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECH-
NIQUE S.A. Société anonyme — CH.*

⑦2 Inventeur(s) : OCHIAI CHIKA et PAGANO SALVA-
TORE.

⑦3 Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE
S.A. Société anonyme.*

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

⑤4 **PNEUMATIQUE POUR VEHICULE DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPORTE UNE COMPOSITION DE
CAOUTCHOUC THERMO-EXPANSIBLE.**

⑤7 Pneumatique pour véhicule, notamment pneumatique
hiver, dont la bande de roulement comporte une compo-
sition de caoutchouc thermo-expansible à l'état non vulcani-
sé, expansée à l'état vulcanisé; à l'état non vulcanisé, ladite
composition comporte un élastomère diénique tel que du
caoutchouc naturel et/ou un polybutadiène, plus de 50 pce
d'une charge renforçante telle que silice et/ou noir de car-
bone, entre 5 et 25 pce d'un (hydrogéné)carbonate de so-
dium ou potassium, entre 2 et 20 pce d'un sel acide tel que
par exemple un (di)hydrogénophosphate de sodium, potas-
sium ou calcium, la teneur totale en (hydrogéné)carbonate
et en sel acide étant supérieure à 10 pce, de préférence su-
périeure à 15 pce. L'utilisation combinée des deux derniers
composés, aux taux élevés préconisés, permet d'améliorer
fortement l'adhérence sur glace fondante du pneumatique.

FR 2 998 510 - A1



5 1. DOMAINE DE L'INVENTION

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

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

20 2. ETAT DE LA TECHNIQUE

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

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

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

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

5

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

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

3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

25

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

30

En conséquence, la présente invention concerne un pneumatique dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comprenant au moins un élastomère diénique, plus de 50 pce d'une charge renforçante, entre 5
35 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium, entre 2 et 20 pce d'un sel acide, la teneur totale en (hydrogéné)carbonate et sel acide étant supérieure à 10 pce.

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

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

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

10

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

15

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

20

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

25

- un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) élastomère diénique ;
- plus de 50 pce d'une (au moins une, c'est-à-dire une ou plusieurs) charge renforçante ;
- entre 5 et 25 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium ou potassium ;
- entre 2 et 20 pce d'un (au moins un, c'est-à-dire un ou plusieurs) sel acide ;
- la teneur totale en (hydrogéné)carbonate et sel acide étant supérieure à 10 pce.

30

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

35

4.1. Elastomère diénique

Par élastomère (ou caoutchouc, les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou

un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

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

15

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus
20 préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

25 Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que benzophénone par
30 exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans US 6 013 718), des groupes alkoxysilanes (tels que décrits par exemple dans US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans US 6 815 473 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par
35 exemple dans US 6 503 973). A titre d'autres exemples de tels élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%,
40 les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur

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

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

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

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

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

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

4.2. Charge

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

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

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

Comme noirs de carbone conviennent par exemple tous les noirs de carbone qui sont conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique) tels que les noirs des séries 100, 200, 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique, sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noir" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

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

renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g, notamment entre 60 et 300 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber.

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

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

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

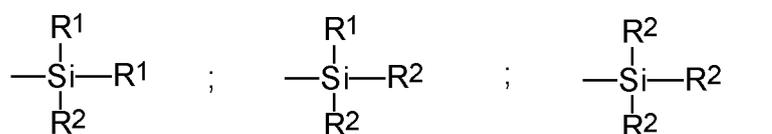
Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;

- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné divalent (de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;

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



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} (de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des

5 groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_8 et cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C_1-C_4 , en particulier

10 méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de

15 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1-C_4)-alkyl(C_1-C_4))silyl-
20 alkyl(C_1-C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures,
25 trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C_1-C_4)-dialkyl(C_1-C_4))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxy silane polysulfuré, on citera
30 notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO 2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532,
35 WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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

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

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

4.3. Agent d'expansion et activateur associé

10

L'invention a pour caractéristique essentielle d'utiliser en combinaison, à des taux particulièrement élevés, d'une part un carbonate ou un hydrogénocarbonate de sodium ou de potassium à titre d'agent d'expansion, et d'autre part, à titre d'activateur d'expansion, un sel acide.

15

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

20

L'agent d'expansion utilisé conformément à la présente invention est un carbonate ou un hydrogénocarbonate (aussi appelé bicarbonate) de sodium ou de potassium. En d'autres termes, il est choisi dans le groupe constitué par le carbonate de sodium, l'hydrogéné-

25

carbonate de sodium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de potassium et les mélanges de tels carbonates (y compris, bien entendu, leurs formes hydratées).

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

30

particulièrement l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

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

Une autre caractéristique essentielle de l'invention est d'ajouter à l'agent d'expansion précédemment décrit, un sel acide. Le taux de sel acide est compris entre 2 et 20 pce, de préférence entre 2 et 15 pce. En se dispersant de manière homogène dans la composition, lors de son activation par la température, ce sel acide a pour fonction de réagir chimiquement avec l'agent d'expansion qui, lors de sa décomposition thermique, va ainsi libérer beaucoup plus de bulles de gaz (CO_2 et H_2O) que s'il était utilisé seul.

40

Par sel acide on entend de manière bien connue le produit résultant de la réaction partielle entre un polyacide (ou acide polyprotique), qu'il soit organique comme inorganique, et une base. Dans un tel acide, par conséquent et par définition, au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) fonction acide est encore présente.

5

Ce sel acide d'un acide polyprotique, peut être de nature organique comme inorganique.

A titre d'exemples d'anions de sel acide issu d'un polyacide inorganique, on peut citer les hydrogénéosulfates (HSO_4^-), les hydrogénéosulfures (HS^-), les hydrogénéosulfites (HSO_3^-), les hydrogénéophosphates (HPO_4^{2-}) et les dihydrogénéophosphates (H_2PO_4^-), plus particulièrement les hydrogénéophosphates et dihydrogénéophosphates.

De préférence, le cation du sel acide issu du polyacide inorganique est un cation métallique, le métal de ce cation étant de préférence un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un métal de transition. Plus préférentiellement, ce cation est choisi parmi lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, baryum, fer, manganèse, cuivre et argent, en particulier parmi lithium, sodium, potassium, magnésium et calcium, plus particulièrement encore parmi lithium, sodium et potassium.

Ainsi, à titre d'exemples préférentiels de sels acides de polyacide inorganique, peuvent être cités les hydrogénéosulfates de sodium (NaHSO_4), potassium (KHSO_4), lithium (LiHSO_4) ou calcium ($\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$), les hydrogénéosulfures de sodium (NaSH) ou potassium (KSH), les hydrogénéosulfites de potassium (KHSO_3), sodium (NaHSO_3), magnésium ($\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$) ou calcium ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), les hydrogénéophosphates de sodium (Na_2HPO_4), potassium (K_2HPO_4), calcium (CaHPO_4) ou baryum (BaHPO_4), les dihydrogénéophosphates de sodium (NaH_2PO_4), potassium (KH_2PO_4), magnésium ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), calcium ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) ou encore baryum ($\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

Plus préférentiellement, le sel acide issu d'un polyacide inorganique est choisi parmi les hydrogénéophosphates et dihydrogénéophosphates de sodium, potassium ou calcium.

A titre d'exemples d'anions de sel acide issu d'un polyacide organique, on peut citer les monocarboxylates de diacides ou triacides carboxyliques (e.g. acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimellique, subérique, azélaïque, sébacique, maléïque, fumarique, tartrique, malique, α -cétoglutarique, tartrique, phtalique, isophtalique, téréphtalique et citrique) et les dicarboxylates de triacides carboxyliques (e.g. acide citrique).

De préférence, le cation du sel acide issu du polyacide organique est un cation métallique, le métal de ce cation étant de préférence un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un métal de transition. Plus préférentiellement encore, ce cation est choisi parmi lithium, sodium,

potassium, magnésium, calcium, baryum, fer, manganèse, cuivre et argent, en particulier parmi lithium, sodium, potassium, magnésium et calcium, plus particulièrement encore parmi lithium, sodium et potassium.

- 5 Ainsi, à titre d'exemples préférentiels de sel acide de polyacide organique, peuvent être cités les sels monosodiques (i.e., à un seul cation Na^+), disodiques (i.e., à deux cations Na^+), monopotassiques (i.e., à un seul cation K^+), dipotassiques (i.e., à deux cations K^+), monolithiens (i.e., à un seul cation Li^+) ou dilithiens (i.e., à deux cations Li^+) d'un diacide ou triacide carboxylique, en particulier des diacides ou triacides carboxyliques précités, 10 notamment de l'acide citrique.

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

4.4. Additifs divers

- 20 La composition de caoutchouc thermo-expansible peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour bandes de roulement de pneumatiques, comme par exemple des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents plastifiants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de 25 bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

Selon un mode de réalisation préférentiel, la composition de caoutchouc thermo-expansible comporte également un agent plastifiant liquide (à 20°C) dont la fonction est de ramollir la matrice en diluant l'élastomère diénique et la charge renforçante ; sa Tg (température de 30 transition vitreuse) est par définition inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -40°C.

Plus préférentiellement, pour une performance optimale de la bande de roulement du pneumatique de l'invention, ce plastifiant liquide est utilisé à un taux relativement réduit, tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide soit supérieur à 2,0, 35 plus préférentiellement supérieur à 2,5, en particulier supérieur à 3,0.

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique, tout agent plastifiant liquide connu pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins 40 visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de

prendre à terme la forme de leur contenant), par opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

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

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

20 A titre de plastifiants phosphates par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates,
25 les azélates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C₁₈, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement,
30 qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour
35 pneumatiques.

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

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

4.5. Fabrication des compositions

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

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

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

A titre d'exemple, on introduit au cours de la première phase non-productive, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs

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

Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le taux de soufre est de préférence compris entre 0,5 et 5 pce, celui de l'accélérateur primaire est de préférence compris entre 0,5 et 8 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylldithiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

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

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

Les retardateurs de vulcanisation sont bien connus de l'homme du métier. On peut citer par exemple le N-cyclohexylthiophthalimide commercialisé sous la dénomination « Vulkanent G » par la société Lanxess, le N-(trichlorométhylthio)benzène-sulfonamide commercialisé sous dénomination « Vulkanent E/C » par Lanxess, ou encore l'anhydride phtalique commercialisé

sous dénomination « Vulkalent B/C » par Lanxess. De manière préférentielle, on utilise le N-cyclohexylthiophtalimide (en abrégé « CTP »).

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

10 A l'état cru (i.e., non vulcanisé) et donc non expansé, la densité ou masse volumique notée D_1 de la composition de caoutchouc thermo-expansible est de préférence comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm^3 , plus préférentiellement comprise dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm^3 .

15 La vulcanisation (ou cuisson) 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 vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

20 C'est au cours de cette étape de vulcanisation que l'agent d'expansion va libérer une quantité de gaz importante, conduire à la formation de bulles dans la composition de caoutchouc mousse et finalement à son expansion.

A l'état cuit (i.e., vulcanisé), la densité notée D_2 de la composition de caoutchouc une fois expansée (i.e., à l'état de caoutchouc mousse) est comprise de préférence entre 0,700 à 1,000 g/cm^3 , plus préférentiellement comprise dans un domaine de 0,750 à 0,950 g/cm^3 .

25 Son taux d'expansion volumique noté T_E (exprimé en %) est de préférence compris entre 20% et 75%, plus préférentiellement dans un domaine de 25 à 60%, ce taux d'expansion T_E étant calculé de manière connue à partir des densités D_1 et D_2 ci-dessus, comme suit :

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

30

La composition de caoutchouc ainsi formulée, à base de taux élevés d'un agent d'expansion et d'un activateur spécifiques combinés, permet d'améliorer fortement l'adhérence sur glace fondante des bandes de roulement de pneumatiques.

35

REVENDEICATIONS

- 5 **1.** Pneumatique dont la bande de roulement comporte, à l'état non vulcanisé, une composition de caoutchouc thermo-expansible comportant au moins un élastomère diénique, plus de 50 pce d'une charge renforçante, entre 5 et 25 pce d'un carbonate ou hydrogéno-carbonate de sodium ou potassium et entre 2 et 20 pce d'un sel acide, la teneur totale en (hydrogéno)carbonate et sel acide étant supérieure à 10 pce.
- 10
- 2.** Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
- 15
- 3.** Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel ladite composition de caoutchouc comporte 50 à 100 pce de caoutchouc naturel ou de polyisoprène de synthèse.
- 4.** Pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le caoutchouc naturel ou le polyisoprène de synthèse est utilisé en coupage avec au plus 50 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 20
- 5.** Pneumatique selon la revendication 2, dans lequel ladite composition comporte 50 à 100 pce d'un polybutadiène ayant un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%.
- 25
- 6.** Pneumatique selon la revendication 5, dans lequel le polybutadiène est utilisé en coupage avec au plus 50 pce de caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.
- 7.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge renforçante comporte une charge inorganique, du noir de carbone ou un mélange de charge inorganique et de noir de carbone.
- 30
- 8.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le taux de charge renforçante est compris entre 50 et 150 pce, de préférence compris dans un domaine de
- 35 70 à 120 pce.
- 9.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un agent plastifiant liquide à 20°C, à un taux tel que le rapport pondéral charge renforçante sur agent plastifiant liquide est supérieur à 2,0, de préférence supérieur à 2,5.
- 40

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le taux de carbonate ou hydrogénocarbonate est compris entre 8 et 20 pce.
- 5 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le taux de sel acide est compris entre 2 et 15 pce.
12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la teneur totale en (hydrogéo)carbonate et en sel acide est supérieure à 15 pce, de préférence comprise
10 entre 15 et 40 pce.
13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le sel acide est un sel acide de polyacide inorganique.
- 15 14. Pneumatique selon la revendication 13, dans lequel l'anion du sel acide issu du polyacide inorganique est choisi dans le groupe constitué par les hydrogénosulfates, hydrogénosulfures, hydrogénosulfites, hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates.
- 20 15. Pneumatique selon les revendications 13 ou 14, dans lequel le cation du sel acide issu du polyacide inorganique est un cation métallique, le métal de ce cation étant de préférence un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un métal de transition.
- 25 16. Pneumatique selon la revendication 15, dans lequel le métal du cation métallique est choisi parmi lithium, sodium, potassium, magnésium et calcium, de préférence parmi lithium, sodium et potassium.
- 30 17. Pneumatique selon les revendications 14 et 16, dans lequel le sel acide de polyacide inorganique est choisi parmi les hydrogénophosphates et dihydrogénophosphates de sodium, potassium ou calcium.
- 35 18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le sel acide est un sel acide de polyacide organique.
19. Pneumatique selon la revendication 18, dans lequel l'anion du sel acide est un monocarboxylate de diacide ou triacide carboxylique, ou un dicarboxylate de triacide carboxylique.
- 40 20. Pneumatique selon les revendications 18 ou 19, dans lequel le cation du sel acide de polyacide organique est un cation métallique, le métal de ce cation étant de préférence un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un métal de transition.

- 21.** Pneumatique selon la revendication 20, dans lequel le métal du cation métallique est choisi parmi lithium, sodium, potassium, magnésium et calcium, de préférence parmi lithium, sodium et potassium.
- 5 **22.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel la composition de caoutchouc comporte en outre un retardateur de vulcanisation, de préférence à un taux compris entre 0,5 et 10 pce.
- 10 **23.** Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc thermo-expansible est comprise entre 1,100 et 1,400 g/cm³, de préférence dans un domaine de 1,150 à 1,350 g/cm³.
- 24.** Pneumatique à l'état vulcanisé, obtenu après cuisson d'un pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.
- 15 **25.** Pneumatique selon la revendication 24, dans lequel la densité de la composition de caoutchouc une fois expansée est comprise entre 0,700 et 1,000 g/cm³, de préférence dans un domaine de 0,750 à 0,950 g/cm³.
- 20 **26.** Pneumatique selon les revendications 24 ou 25, dans lequel le taux d'expansion volumique de la couche de caoutchouc une fois expansée est compris entre 20 et 75%, de préférence dans un domaine de 25 à 60%.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 774382
FR 1261396

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 599 643 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 1 juin 1994 (1994-06-01) * revendications; exemples * -----	1-26	B60C1/00
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K C08L B60C C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 avril 2013		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1261396 FA 774382**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-04-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 0599643	A1	01-06-1994	DE 69302664 D1	20-06-1996
			DE 69302664 T2	02-10-1996
			EP 0599643 A1	01-06-1994
			US 5804645 A	08-09-1998
