

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
24 mai 2018 (24.05.2018)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091838 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/053146

(22) Date de dépôt international :
17 novembre 2017 (17.11.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1661208 18 novembre 2016 (18.11.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ÉTABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-ferrand (FR).

(72) Inventeur : VASSEUR, Didier ; 6, rue Claudius Labrosse, 63100 Clermont-Ferrand (FR).

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas ; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes Dechaux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

(54) Title: TIRE WITH AN OUTER SIDEWALL COMPOSED OF AT LEAST A DIENE ELASTOMER AND AMIDE MIXTURE

(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU D'UN FLANC EXTERNE À BASE D'AU MOINS UN MÉLANGE D'ÉLASTOMÈRE DIÉNIQUE ET D'UN AMIDE

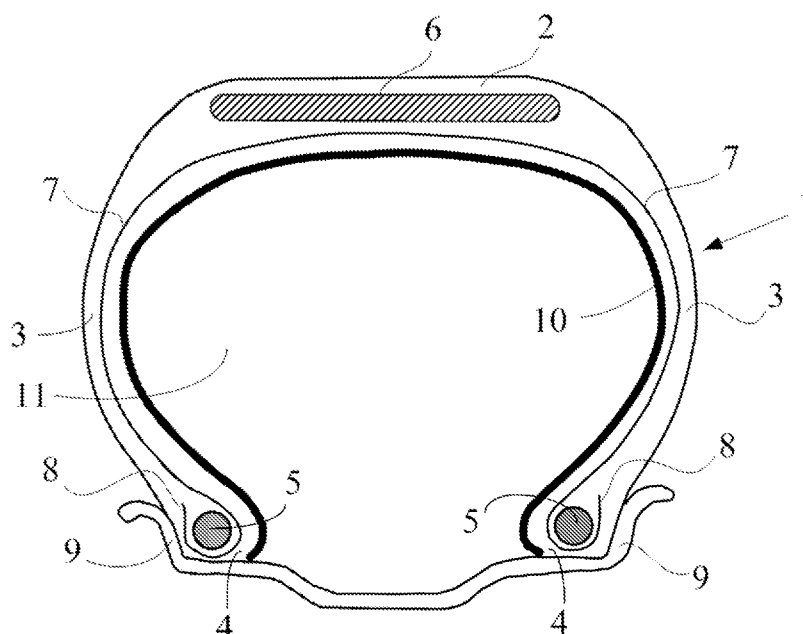


Figure 1

(57) Abstract: A tire having an outer sidewall comprising a rubber composition composed of at least one or more diene elastomers, a cross-linking system and at least one specific amide including, in particular, a linear or branched hydrocarbon radical comprising 12 to 24 carbon atoms. This composition is advantageous in that it is highly resistant to external physical stresses.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique pourvu d'un flanc externe comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins, un ou plusieurs élastomères diéniques, un système de réticulation et au moins un amide spécifique comprenant notamment un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone. Cette composition présente l'avantage de résister fortement aux agressions physiques extérieures.

[Suite sur la page suivante]

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

PNEUMATIQUE POURVU D'UN FLANC EXTERNE A BASE D'AU MOINS UN MELANGE D'ELASTOMERE
DIENIQUE ET D'UN AMIDE

La présente invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement aux flancs externes
5 de pneumatiques.

Il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

- La zone radiale extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir
10 totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.
- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche au gaz de gonflage, parfois appelée gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
15
- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieures et intérieures. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bandes de roulements, des nappes de ceintures de pneumatiques ou toute autre couche qui n'est pas
20 en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

Le flanc externe peut selon les besoins comporter une ou plusieurs nappes de protection, situées à l'extérieur par rapport à l'armature de carcasse, chargées de protéger le reste de la structure du flanc des agressions physiques externes : chocs, déchirures ou autres perforations.

C'est par exemple le cas dans les flancs de certains pneumatiques destinés à des roulages sur des
25 sols agressifs pour les flancs, par exemple sur des véhicules de tourisme du type rallye ou encore sur des véhicules industriels hors la route du type chantier.

Ces nappes de protection doivent être suffisamment souples et déformables pour d'une part épouser au mieux la forme de l'obstacle sur lequel le flanc est susceptible de s'appuyer lors du roulage, et d'autre part s'opposer à la pénétration éventuelle de corps étrangers à l'intérieur de celui-ci. La satisfaction de tels critères nécessite généralement l'utilisation dans ces nappes ou
30 couches de protection de fils de renforcement sous forme de câbles élastiques à torons métalliques combinant une haute élasticité et une énergie à la rupture élevée.

De telles nappes de protection métalliques pour flancs de pneumatiques sont bien connues, elles ont été décrites par exemple dans les documents FR 1 502 689 et EP 1 270 273.

Elles présentent toutefois un certain nombre d'inconvénients. Outre le fait qu'elles alourdissent de manière conséquente les flancs des pneumatiques, elles sont constituées de câbles à torons qui sont relativement coûteux, ceci à double titre : d'une part, ces derniers sont préparés en deux
35 étapes, à savoir par fabrication préalable des torons puis assemblage par retordage de ces torons ;

d'autre part, ils nécessitent généralement une torsion élevée de leurs fils (soit des pas d'hélice très courts), torsion certes indispensable pour leur conférer l'élasticité souhaitée mais impliquant des vitesses de fabrication réduites. Cet inconvénient se répercute bien entendu sur le coût des pneumatiques eux-mêmes.

- 5 Par conséquent, de telles modifications du flanc externe ne sont pas applicables à des pneumatiques destinés à des véhicules de tourisme, car ou bus.

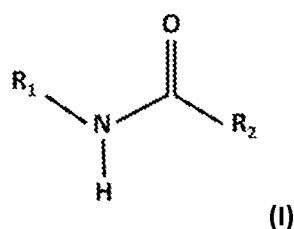
Il existe donc toujours un réel besoin de développer un flanc externe de pneumatique qui soit plus résistant aux agressions physiques externes sans cependant l'alourdir de manière importante. Ce besoin est encore plus important pour les pneumatiques destinés à des véhicules, car ou bus, amenés à rouler sur des routes peu entretenues, détériorées, ou encore encombrées de divers objets qui peuvent endommager les flancs.

Pour répondre au problème précité, le document WO2016083367 propose d'incorporer dans la matrice élastomérique de composition de flanc externe au moins un polymère incompatible avec la matrice élastomérique présentant une température de transition vitreuse différente de celle de la matrice élastomérique. Toutefois, cette solution peut s'avérer onéreuse et induire dans certain cas une dégradation de l'aspect visuel des flancs externes.

Ainsi, il demeure toujours intéressant de disposer de pneumatiques qui comportent des flancs externes qui soient résistants aux agressions physiques externes comme les rapages contre un trottoir, les agressions par des cailloux ou des objets susceptibles d'endommager les flancs, des chocs, les déchirures ou autres perforations, les passages en nid de poule, etc., susceptibles d'endommager fortement, voire perforer le pneumatique, et ce en réduisant les coûts de fabrication et en préservant, voire améliorant l'aspect visuel des flancs externes.

De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que l'incorporation d'un amide spécifique dans une composition de flanc externe de pneumatique permet de diminuer le coefficient de frottement du flanc externe et donc d'améliorer sa résistance aux agressions physiques externes. Par ailleurs, cet amide est moins onéreux que la plupart des solutions de l'art antérieur. En outre, de manière surprenante, la Demanderesse a observé que l'utilisation de cet amide n'induit pas d'effet d'effleurissement (ou « blooming ») et permet même d'améliorer l'aspect visuel des flancs externes et lui conférant un aspect soyeux. Par ailleurs, outre les propriétés précitées, la Demanderesse a constaté une amélioration remarquable des propriétés mécaniques, en particulier de cohésion, des compositions de flanc externe conformes à la présente invention.

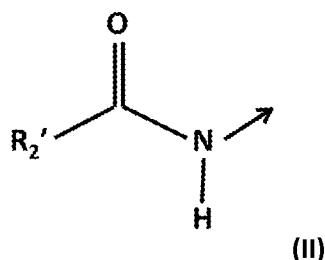
Ainsi un objet de l'invention est un pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins, un ou plusieurs élastomères diéniques, un système de réticulation et au moins un amide de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone substitué par un radical amide de formule (II),



dans laquelle :

- R_2' représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, et
- la flèche ($\rightarrow$) représente le point d'attachement du radical amide de formule (II) ;

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou
- un atome d'hydrogène :

- R_2 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.

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 relatives à ces exemples.

I- DÉFINITIONS

Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc.

Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par 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). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

Dans la présente, par l'expression composition "à base de", on entend une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation. A titre d'exemple, une composition à base d'une matrice élastomérique et de soufre comprend la matrice élastomérique et le soufre avant cuisson, alors

qu'après cuisson le soufre n'est plus détectable car ce dernier a réagi avec la matrice élastomérique en formant des ponts soufrés (polysulfures, disulfures, mono-sulfure).

Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type, par exemple plus de 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, voire 100% en poids par rapport au poids total du type de composé. Ainsi, par exemple, une charge renforçante majoritaire est la charge renforçante représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des charges renforçantes dans la composition. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Elastomère diénique

La composition de flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend un ou plusieurs élastomères diéniques.

Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) 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).

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

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

- 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;
- 5 c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- 10 d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

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

15 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-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, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique 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 vinylnaphtalène.

20

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

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 aminobenzophénone par exemple ;

30 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 FR 2 740 778 ou US 6,013,718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5,977,238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6,815,473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445)

35 ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6,503,973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

40 En résumé, l'élastomère diénique de la composition peut être choisi, par exemple, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus

préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Avantageusement, les élastomères diéniques comprennent au moins un polyisoprène et un polybutadiène. Ainsi, la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comprendre, voire consister en, au moins un polyisoprène et un polybutadiène.

Par "polyisoprène", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). De préférence, le polyisoprène est choisi dans le groupe constitué par du caoutchouc naturel, un polyisoprène de synthèse et un de leurs mélanges, de préférence encore, le polyisoprène comprend majoritairement, voire exclusivement du caoutchouc naturel.

De préférence, le polyisoprène comporte un taux massique de liaisons cis 1,4 d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 98% par rapport à la masse du polyisoprène.

Préférentiellement, le taux de polyisoprène, de préférence le caoutchouc naturel, est de 20 à 80 pce, plus préférentiellement de 20 à 60 pce, de manière plus préférentielle de 25 à 55 pce, plus préférentiellement encore de 25 à 50 pce et de manière très préférentielle de 30 à 45 pce.

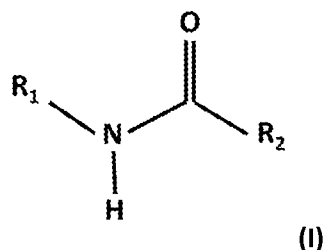
Préférentiellement, le taux de polybutadiène est de 20 à 80 pce, plus préférentiellement de 40 à 80 pce, de manière plus préférentielle de 45 à 75 pce, plus préférentiellement encore de 50 à 75 pce et de manière très préférentielle de 55 à 70 pce.

De préférence, la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend à titre d'élastomère diénique majoritairement, de préférence encore exclusivement, un polyisoprène et un polybutadiène.

La composition peut également être utilisée en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques, étant entendu que la matrice élastomérique (incluant les élastomères diéniques et synthétiques, et les polymères précités) comprenne majoritairement au moins un élastomère diénique, de préférence majoritairement un mélange d'au moins un polyisoprène et d'un polybutadiène. De préférence, la composition de caoutchouc du flanc externe du pneumatique selon l'invention ne contient pas d'élastomère thermoplastique ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

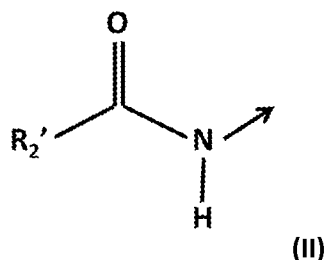
II-2 Amide

La composition du flanc externe du pneumatique selon la présente invention comprend un amide de formule (I) :



5 - R₁ représente :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone substitué par un radical amide de formule (II),



dans laquelle :

- 10
 - R₂' représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, et
 - la flèche (→) représente le point d'attachement du radical amide de formule (II) ;
- 15
 - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou
 - un atome d'hydrogène :
- R₂ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.

20 Par "alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 6 atome de carbone ", on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée bivalente, linéaire ou ramifiée, comportant 1 à 6, atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer notamment les groupes -(CH₂)- , -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- , -(CH₂)₄- , -(CH₂)₅- , -(CH₂)₆- , -CH₂-CH(CH₃)- , -CH₂-CH(CH₃)-CH₂- , -(CH₂)₂-CH(CH₃)-CH₂- , -(CH₂)₂-CH(CH₃)-(CH₂)₂-.

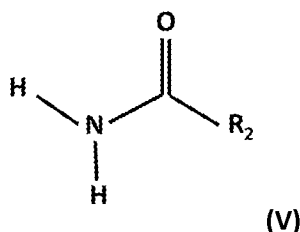
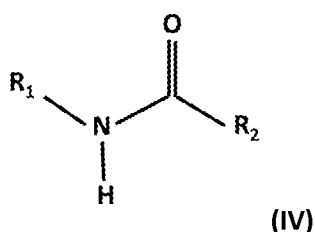
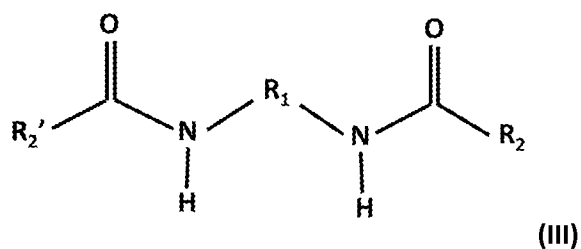
25 Par groupement "alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 1 à 6 atome de carbone", on entend, au sens de la présente invention, une chaîne hydrocarbonée monovalente, linéaire ou ramifiée, comportant 1 à 6, atomes de carbone. A titre d'exemple, on peut citer notamment les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, pentyle ou encore hexyle.

Selon que R₁ représente :

- 30
 - un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone substitué par un radical amide de formule (II),

- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou
- un atome d'hydrogène,

l'amide de formule (I) est respectivement représenté par les formules (III), (IV) ou (V) :



dans lesquelles, R_2 et R_2' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.

De manière avantageuse, R_1 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un radical amide de formule (II), ou bien un atome d'hydrogène. De préférence encore, R_1 représente radical alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un radical amide de formule (II).

Lorsque R_1 représente radical alkylène, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un radical amide de formule (II), la flèche représente avantageusement une liaison covalente entre l'atome d'azote du radical de formule (II) et un des atomes de carbone du radical alkylène.

Selon l'invention, le radical alkyle ou alkylène du groupement R_1 comprend de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, de préférence encore 2 atomes de carbone.

Par ailleurs, quel que soit la nature de R_1 , R_2 et R_2' représentent avantageusement, indépendamment l'un de l'autre, un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 22, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone.

Par ailleurs, quel que soit la nature de R_1 , et quel que soit le nombre d'atomes de carbone de R_2 et R_2' , les radicaux hydrocarbonés de R_2 et R_2' peuvent comprendre indépendamment l'un de l'autre un nombre d'insaturations allant de 1 à 6, de préférence de 1 à 4. De préférence encore, les radicaux hydrocarbonés de R_2 et R_2' comprennent de 1 à 3, de préférence, 1 ou 2 insaturation. Alternativement, les radicaux hydrocarbonés de R_2 et R_2' peuvent être saturés, c'est-à-dire ne comporter aucune insaturation.

Comme indiqué ci-dessus, R_2 et R_2' peuvent être identiques ou différents. De manière avantageuse, R_2 et R_2' sont identiques.

Selon l'invention, l'amide de formule (I) peut être choisi dans le groupe constitué par l'oléamide, de stéaramide, le N,N'-éthylènebis(oléamide), N,N'-éthylènebis(stéaramide) et les mélanges de ces amides. De manière très avantageuse, l'amide de formule (I) est le N,N'-éthylènebis(oléamide). De tels composés sont disponibles dans le commerce, par exemple, le stéaramide est commercialisé sous la dénomination « Crodamide SR » par la société Croda, le N,N'-éthylènebis(oléamide) est commercialisé sous la dénomination « Crodamide EBO » par la société Croda, le N,N'-éthylènebis(stéaramide) est commercialisé sous la dénomination « Crodamide EBS » par la société Croda.

Selon l'invention, le taux d'amide de formule (I) peut être compris dans un domaine allant de 1 à 15 pce, de préférence de 2 à 10 pce, de préférence de 3 à 8 pce, de préférence entre 3 et 6 pce. En particulier, le taux d'amide de formule (I) peut avantageusement être compris entre de 3 et 15 pce, de préférence entre 3 et 10 pce.

II-3 Système de réticulation

Le système de réticulation peut être à base soit de soufre et/ou de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, bien connus de l'homme du métier. Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (et/ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine).

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce, de préférence entre 3 et 7 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types 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"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

II-4 Charge renforçante

La composition de caoutchouc du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement une charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

- 5 La charge renforçante de la composition de caoutchouc du flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comprendre du noir de carbone, une charge organique autre que le noir de carbone, une charge inorganique ou le mélange d'au moins deux de ces charges. De préférence, la charge renforçante comprend un noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou un de leurs mélanges. Plus préférentiellement encore la charge renforçante comprend majoritairement
10 du noir de carbone et minoritairement une charge inorganique. La charge renforçante peut comprendre par exemple de 50 à 100% en masse de noir de carbone, de préférence de 55 à 90% en masse, de préférence de 60 à 80% en masse. De manière particulièrement avantageuse, la charge renforçante comprend exclusivement du noir de carbone.

- 15 Une telle charge renforçante consiste typiquement en des particules 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.

Selon l'invention, le taux de charge renforçante, de préférence la charge renforçante comprenant majoritairement du noir de carbone, peut être compris dans un domaine allant de 0 à 90 pce, de préférence de 5 à 80 pce, de préférence de 15 à 75 pce, de préférence 30 à 70 pce.

- 20 Les noirs utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être tout noir conventionnellement utilisé dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces
25 noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. 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). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon
30 la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

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 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 et WO 2008/003435.

- 35 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 noire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages pneumatiques, en d'autres
40 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. En d'autres termes, sans agent de couplage, la charge inorganique ne permet pas de renforcer, ou pas suffisamment, la composition et n'est par conséquent pas comprise dans la définition de « charge inorganique renforçante ».

- 5 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment entre 60 et $300 \text{ m}^2/\text{g}$. A titres de silices précipitées hautement
10 dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil » 7005 de la société Degussa, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG, les silices « Zeopol » 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/016387.

- Dans le présent exposé, en ce qui concerne la silice, la surface spécifique BET est déterminée de
15 manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans *"The Journal of the American Chemical Society"* Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative p/p_0 : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française
20 NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

Conviennent également comme charges inorganiques renforçantes les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6,610,261 et US 6,747,087.

- L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce
25 soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

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

- 35 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.

L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

- 5 La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement lorsque qu'une charge inorganique renforçante est présente, le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,5 à 7,5 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon
10 le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.

- La composition de caoutchouc du flanc externe du pneumatique selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge
15 dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -
20 dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

II-5 Additifs divers

- La composition de caoutchouc de flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions
25 d'élastomères pour flanc externe de pneumatique, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques (e.g., huiles paraffiniques, naphténiques hydrogénées, huiles MES ou TDAE), des huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters (par exemple les trioléates de glycérol), des charges autres que celles précitées, par exemple
30 des charges lamellaires, des résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des
35 résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269.

De manière particulièrement avantageuse, la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend plus de 20 pce d'au moins un plastifiant liquide à 23°C.

Conviennent particulièrement les agents plastifiants liquides à 23°C choisis dans le groupe comprenant ou constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles TDAE (Treated Distillate Aromatic Extracts), les huiles RAE (Residual Aromatic Extract oils), les huiles TRAE (Treated Residual Aromatic Extract) et les huiles SRAE (Safety Residual Aromatic Extract oils), les huiles minérales, 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.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le plastifiant liquide à 23°C est 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.

A ce titre le plastifiant liquide à 23°C peut préférentiellement être choisi dans le groupe comprenant ou constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques et les mélanges de ces huiles. Conviennent également comme huile de pétrole les huiles RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE ou les mélanges de ces huiles, qui contiennent de faibles teneurs en composés polycycliques.

De préférence, lorsqu'un plastifiant liquide à 23°C est utilisé, sa concentration dans la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention est supérieure à 20 pce, de préférence supérieure à 20,5 pce, de préférence supérieure à 21 pce. Très avantageusement, la concentration en plastifiant liquide à 23°C est comprise entre 20 et 30 pce, de préférence entre 20,5 et 30 pce, de préférence entre 20,5 et 25 pce, de préférence entre 21 et 25 pce.

II-6 Pneumatiques et brève description de la figure unique

La Figure 1 représente de manière très schématique une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

La présente invention peut être appliquée à tout type de pneumatique. Le pneumatique selon l'invention peut être destiné à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, et autres. Le flanc externe conforme à l'invention est toutefois particulièrement bien adapté aux bandages pneumatiques de véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que les poids-lourd.

A titre d'exemple, la figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage pneumatique conforme à l'invention.

Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs externes 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits « radiaux », par exemple textiles ou métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

La paroi interne du bandage pneumatique 1 comporte une couche 10 étanche à l'air, par exemple d'épaisseur égale à environ 0,9 mm, du côté de la cavité interne 11 du bandage pneumatique 1.

Le pneumatique selon l'invention peut être bandage de pneumatique tel que décrit ci-dessus dans lequel le flanc externe comprend une composition telle que définie dans la présente description.

Le pneumatique pourvu de son flanc externe tel que décrit ci-dessus est de préférence réalisé avant vulcanisation (ou cuisson). La vulcanisation est ensuite effectuée classiquement. Les élastomères blocs supportent bien les contraintes liées à l'étape de vulcanisation.

Une variante de fabrication avantageuse, pour l'homme du métier des bandages pneumatiques, consistera par exemple au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche à l'air directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche ("skim") d'épaisseur adaptée, avant de recouvrir cette dernière avec le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier.

III- EXEMPLES

III-1 Mesures et tests utilisés

- Méthode de mesure du coefficient de frottement (μ)

Les mesures de coefficient de frottement dynamique ont été réalisées selon une méthode identique à celle décrite par L. Busse, A. Le Gai, et M. Kuppel (Modelling of Dry and Wet Friction of Silica Filled Elastomers on Self-Affine Road Surfaces, Elastomere Friction, 2010, 51, p. 8), sur un tribomètre "BRUCKER UMT3". Les éprouvettes sont réalisées par moulage, puis réticulation d'un support caoutchouteux en forme d'anneau d'un diamètre externe de 7 cm, d'un diamètre interne de 6 cm et d'une épaisseur de 0,7 cm. Après fermeture du moule, celui-ci est placé dans une presse à plateaux chauffants à la température (typiquement 150.deg.C), et pendant le temps nécessaires à la réticulation du matériau (typiquement plusieurs dizaines de minutes), à une pression de 16 bars. Le sol utilisé pour réaliser ces mesures est un ensemble de 8 polars en acier de 19 mm de diamètre, à tête hémisphérique de 9,5 mm de rayon et 20 mm de hauteur. Le frottement a été réalisé en

condition sèche. L'éprouvette est soumise à un mouvement de glissement en translations parallèlement au plan du sol. La vitesse de glissement V_g est fixée à 0,9 m/sec. Des mesures ont été réalisées à 25°C et à 60°C. La contrainte normale appliquée n est de 300 kPa. On mesure en continu la contrainte tangentielle t opposée au mouvement de l'éprouvette sur le sol. Le rapport entre la contrainte tangentielle t et la contrainte normale n donne le coefficient de frottement dynamique μ .

- Propriétés dynamiques après cuisson (essai de traction)

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette.

Les essais d'allongement rupture (AR%) et de contrainte rupture (CR) sont basées sur la norme NF ISO 37 de Décembre 2005 sur une éprouvette haltère de type H2 et sont mesurés à une vitesse de traction de 500 mm/min. L'allongement rupture est exprimé en % d'allongement. La contrainte rupture est exprimée en MPa.

Les indices de déchirabilité sont mesurés sur une éprouvette étirée à 500 mm/min pour provoquer la rupture de l'éprouvette. On détermine la force (N/mm) à exercer pour obtenir la rupture et on mesure l'allongement à la rupture (en %) et la contrainte rupture. Le test est réalisé sur une éprouvette de dimension 10 mm x 145 mm x 2.5 mm entaillée en son centre selon sa longueur sur une profondeur de 5 mm.

Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

- Test de fatigue

La résistance à la fatigue, exprimée en nombre de cycle ou en unité relative (u.r), est mesurée de manière connue sur 12 éprouvettes soumises à des tractions répétées de faible fréquence jusqu'à un allongement de 110%, à 23.deg.C, à l'aide d'un appareil Monsanto (type " MFTR ") jusqu'à rupture de l'éprouvette, selon les normes ASTM D4482-85 et ISO 6943.

Le résultat est exprimé en unité relative (u.r). Une valeur supérieure à celle du témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré c'est-à-dire une meilleure résistance à la fatigue des échantillons de caoutchouc.

III-2 Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur à palettes (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve

est d'environ 90 °C, successivement, l'élastomère diénique, la charge renforçante ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 160°C.

- 5 On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfénamide, sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 40 °C, en mélangeant le tout (phase productive) dans un outil à cylindre pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

- 10 Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'un profilé.

III-3 Essais de compositions de caoutchouc

La formulation des compositions C et T est décrite dans le tableau I. Ces compositions ont été préparées conformément au procédé décrit au point III-2 ci-dessus.

- 15 Les coefficients de frottement μ , les propriétés dynamiques et les tests de fatigue de ces compositions ont été mesurés conformément au protocole décrit au point III-1 ci-dessus. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II. Plus le coefficient de frottement est faible, plus la composition est résistante aux agressions extérieures. Par ailleurs, plus l'allongement rupture, la contrainte rupture ou la déchirabilité sont élevés, meilleurs sont les propriétés de cohésion de la composition.
- 20

Tableau I

Ingrédients	T	C
Caoutchouc naturel	50	50
Caoutchouc butadiène ⁽¹⁾	50	50
Noir de carbone ⁽²⁾	56	56
Plastifiant ⁽³⁾	22	22
Amide de formule (I) ⁽⁴⁾	0	10
Cire	1	1
6PPD ⁽⁵⁾	3	3
Acide stéarique	1	1
ZnO	2,5	2,5
CBS ⁽⁶⁾	1	1
Soufre Sol2H	1,5	1,5

(1) BR avec 0.5% de 1-2 ; 1 à 1.5% de trans ; >98% de cis 1-4 (Tg = -108°C)

(2) noir de carbone N330 de la société Cabot

(3) Huile MES « Catenex SNR » de la société Shell

- 25 (4) Ethylènebisoléamide « Crodamide EBO » de la société Croda

- (5) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « 6-PPD » de la société Flexsys,
 (6) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys.

Tableau II

Mesure	T	C
μ max à 25°C	0,99	0,85
μ moyen à 25°C	0,71	0,59
μ max à 60°C	0,92	0,75
μ moyen à 60°C	0,60	0,59
AR % à 23°C	600	780
CR à 23°C (MPa)	17	18
Déchirabilité AR% à 23°C	350	440
Déchirabilité CR à 23°C (MPa)	43	53
Fatigue MFTR à 110% de déformation, en nombre de cycles	100	178

5

Ces résultats montrent une très forte diminution du coefficient de frottement μ des compositions conformes à l'invention comprenant un amide de formule (I). Ainsi, la présente invention permet d'améliorer significativement la durée de vie de pneumatiques, puisque ceux-ci deviennent beaucoup moins sensibles aux agressions extérieures.

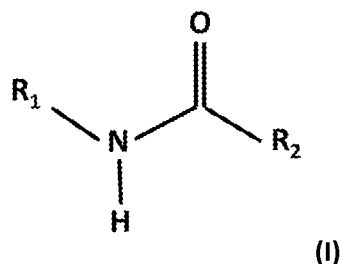
- 10 Par ailleurs, les résultats relatifs à l'allongement et la contrainte rupture, avec ou sans amorce (entailles) et les tests de fatigue démontrent une amélioration des propriétés de cohésion et de résistance à la fatigue des compositions conformes à l'invention.

Aucun effleurissement de la composition à la surface des éprouvettes n'a été observé, préservant ainsi l'aspect des flancs externes lors qu'ils comprennent une composition conforme à l'invention.

- 15 Un aspect satiné a même été observé améliorant l'aspect de la surface.

REVENDICATIONS

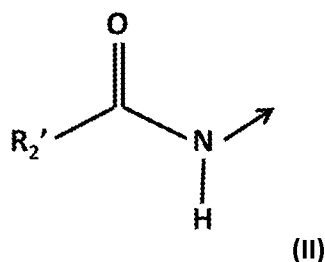
1. Pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins, un ou plusieurs élastomères diéniques, un système de réticulation et au moins un amide de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente :

- un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone substitué par un radical amide de formule (II),



dans laquelle :

- R_2' représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, et
- la flèche ($\rightarrow$) représente le point d'attachement du radical amide de formule (II) ;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ou
- un atome d'hydrogène :

- R_2 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone,

les radicaux hydrocarbonés de R_2 et R_2' comprenant indépendamment l'un de l'autre un nombre d'insaturations allant de 1 à 6,

le taux d'amide de formule (I) étant compris entre 3 et 15 parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère, pce.

2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel R_1 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un radical amide de formule (II).

3. Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le radical alkyle ou alkylène du groupement R_1 comprend de 2 à 4 atomes de carbone.
4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel R_2 et R_2' 5 représentent indépendamment l'un de l'autre un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 22, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les radicaux hydrocarbonés de R_2 et R_2' comprennent indépendamment l'un de l'autre un nombre 10 d'insaturations allant de 1 à 4.
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'amide de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par l'oléamide, le N,N'-éthylènebis(oléamide) et les mélanges de ces amides. 15
7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'amide de formule (I) est le N,N'-éthylènebis(oléamide).
8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la composition 20 comprend plus de 20 pce, de préférence entre 20 et 30 pce d'un plastifiant liquide à 23°C.
9. Pneumatique selon la revendication 8, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphténiques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles 25 RAE, les huiles TRAE et les huiles SRAE, 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 naphténiques, les huiles végétales et les mélanges de ces huiles. 30
10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le ou les élastomères diéniques sont choisis 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. 35
11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel les élastomères diéniques comprennent au moins un polyisoprène et un polybutadiène.
12. Pneumatique selon la revendication 11, dans lequel le taux de polyisoprène est compris dans 40 un domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 20 à 60 pce.

13. Pneumatique selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le taux de polybutadiène est compris dans un domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 40 à 80 pce.

5 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le polyisoprène comprend majoritairement du caoutchouc naturel.

10 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la composition de caoutchouc de flanc externe comprend de 0 à 90 pce, de préférence de 5 à 80 pce d'une charge renforçante.

16. Pneumatique selon la revendication 15, dans lequel le taux de charge renforçante est de 15 à 75 pce, de préférence de 30 à 70 pce.

15 17. Pneumatique selon la revendication 15 ou 16, dans lequel la charge renforçante est du noir de carbone et/ou de la silice.

18. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.

20

1/1

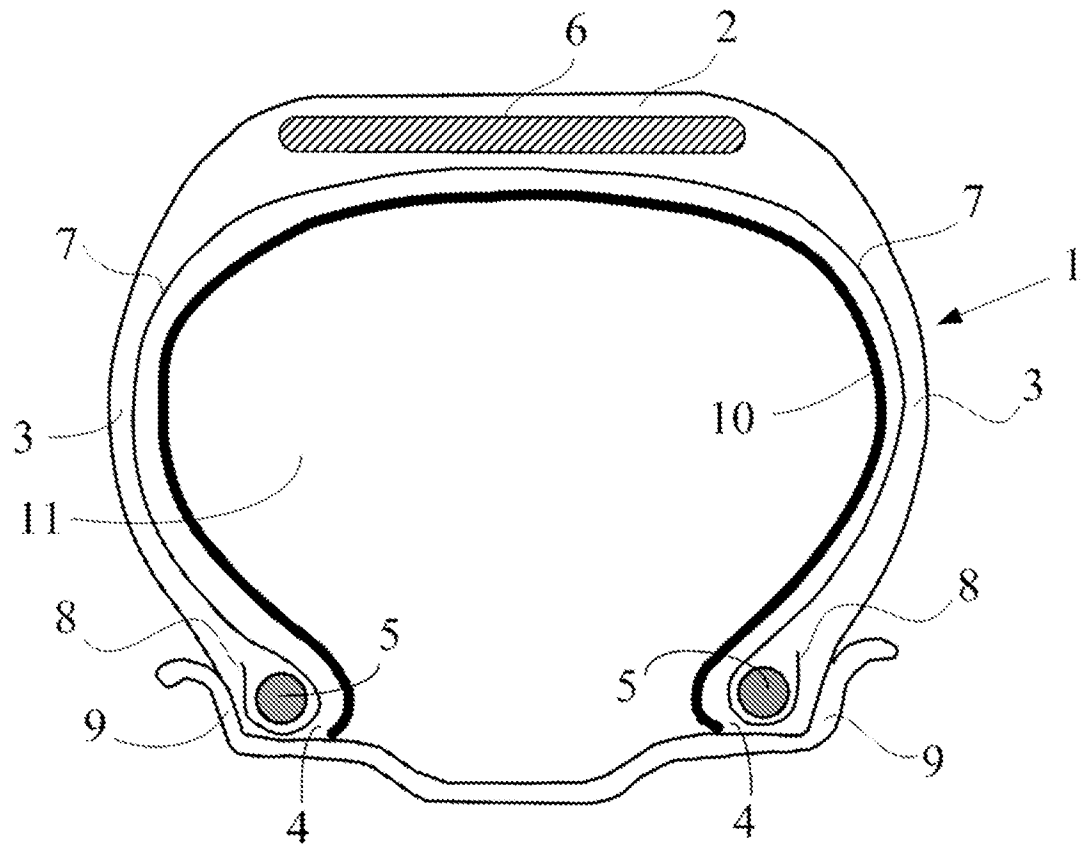


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L7/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 649 678 B1 (SANDSTROM PAUL HARRY [US]) 18 November 2003 (2003-11-18) Samples C, F, I, K; examples I-IV claims	1-18
A	JP 2015 101706 A (SUMITOMO RUBBER IND) 4 June 2015 (2015-06-04) claims examples 5,12,21,28	1-18
A	WO 2016/061300 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; RANDALL AMY M [US]; YAN YUAN-YONG [US]; MCCAULE) 21 April 2016 (2016-04-21) claims examples 1-2	1-18
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2018

Date of mailing of the international search report

14/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Baekelmans, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053146

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012 121966 A (SUMITOMO RUBBER IND) 28 June 2012 (2012-06-28) examples 2,7 paragraph [0078] -----	1-18
A	WO 03/091324 A1 (PIRELLI [IT]; SCHAAL STEPHANE [FR]; MARTIN MARIO [IT]; MIGLIARINI LUIG) 6 November 2003 (2003-11-06) claims 1-2,10,18-20 page 11, line 35 - page 12, line 1 examples 4,8 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6649678	B1	18-11-2003	NONE
JP 2015101706	A	04-06-2015	NONE
WO 2016061300	A1	21-04-2016	CN 107001707 A 01-08-2017 EP 3207091 A1 23-08-2017 JP 2017532419 A 02-11-2017 US 2017240722 A1 24-08-2017 WO 2016061300 A1 21-04-2016
JP 2012121966	A	28-06-2012	JP 5670712 B2 18-02-2015 JP 2012121966 A 28-06-2012
WO 03091324	A1	06-11-2003	AU 2002310870 A1 10-11-2003 BR 0210437 A 17-08-2004 EP 1497363 A1 19-01-2005 JP 2005523967 A 11-08-2005 US 2005234165 A1 20-10-2005 WO 03091324 A1 06-11-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053146

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L7/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 649 678 B1 (SANDSTROM PAUL HARRY [US]) 18 novembre 2003 (2003-11-18) Samples C, F, I, K; exemples I-IV revendications	1-18
A	JP 2015 101706 A (SUMITOMO RUBBER IND) 4 juin 2015 (2015-06-04) revendications exemples 5,12,21,28	1-18
A	WO 2016/061300 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]; RANDALL AMY M [US]; YAN YUAN-YONG [US]; MCCAULE) 21 avril 2016 (2016-04-21) revendications exemples 1-2	1-18
----- -/-		
☒ 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 5 mars 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/03/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Baekelmans, Didier

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	JP 2012 121966 A (SUMITOMO RUBBER IND) 28 juin 2012 (2012-06-28) exemples 2,7 alinéa [0078] -----	1-18
A	WO 03/091324 A1 (PIRELLI [IT]; SCHAAL STEPHANE [FR]; MARTIN MARIO [IT]; MIGLIARINI LUIG) 6 novembre 2003 (2003-11-06) revendications 1-2,10,18-20 page 11, ligne 35 - page 12, ligne 1 exemples 4,8 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053146

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6649678	B1	18-11-2003	AUCUN	
JP 2015101706	A	04-06-2015	AUCUN	
WO 2016061300	A1	21-04-2016	CN 107001707 A	01-08-2017
			EP 3207091 A1	23-08-2017
			JP 2017532419 A	02-11-2017
			US 2017240722 A1	24-08-2017
			WO 2016061300 A1	21-04-2016
JP 2012121966	A	28-06-2012	JP 5670712 B2	18-02-2015
			JP 2012121966 A	28-06-2012
WO 03091324	A1	06-11-2003	AU 2002310870 A1	10-11-2003
			BR 0210437 A	17-08-2004
			EP 1497363 A1	19-01-2005
			JP 2005523967 A	11-08-2005
			US 2005234165 A1	20-10-2005
			WO 03091324 A1	06-11-2003