

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/091841 A1

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

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 13/00 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/053149

(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 :
1661210 18 novembre 2016 (18.11.2016) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12 Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(72) Inventeur : TRIGUEL, Aurélie ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (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,

(54) Title: TIRE WITH AN OUTER SIDEWALL COMPOSED OF AT LEAST A DIENE ELASTOMER AND WAX MIXTURE
(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU D'UN FLANC EXTERNE A BASE D'AU MOINS UN MELANGE D'ELASTOMERE DIENIQUE ET DE CIRE

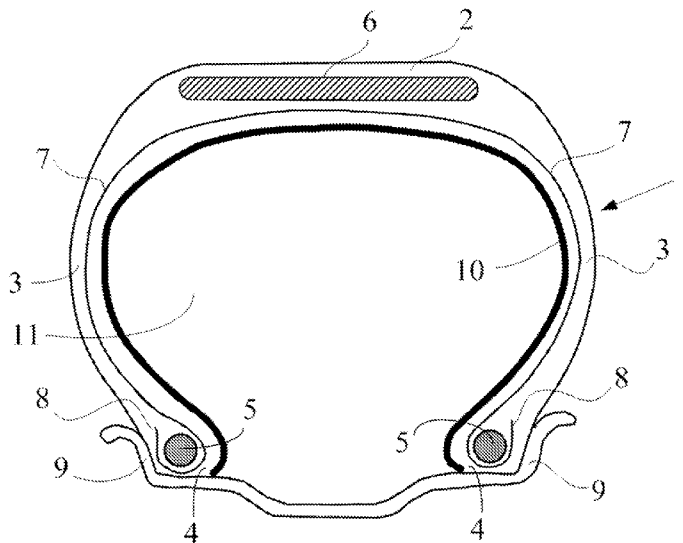


Figure 1

(57) Abstract: A tire having an outer sidewall comprising a rubber composition composed of at least one or more diene elastomers, an anti-ozone wax in a proportion of more than 8 phr, a reinforcing filler in a proportion of 30 to 75 phr, a plasticiser that is liquid at 23°C, in a proportion of 5 to 40 phr, and a cross-linking system. 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, ledit flanc externe comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un ou plusieurs élastomères diéniques, une cire anti-ozone à un taux supérieur à 8 pce, une charge renforçante à un taux compris entre 30 et 75 pce, un plastifiant liquide à 23°C à un taux compris entre 5 et 40 pce, et un système de réticulation. Cette composition présente l'avantage de résister fortement aux agressions physiques extérieures.

[Suite sur la page suivante]



WO 2018/091841 A1

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée:

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

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

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

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

- 10 - 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 totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.
- 15 - 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).
- 20 - 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 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.

25 C'est par exemple le cas dans les flancs de certains pneumatiques destinés à des roulages sur des 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.

30 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 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.

35 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 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 De manière surprenante, la Demanderesse a découvert que l'incorporation d'un taux supérieur à 8 pce de cire anti-ozone dans une composition spécifique 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, cette cire anti-ozone est moins onéreuse que la plupart des solutions de l'art antérieur. Par ailleurs, outre les propriétés précitées, la Demanderesse a constaté une amélioration des propriétés mécaniques, en particulier de cohésion, des compositions de flanc externe conformes à la présente invention.

30 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, une cire anti-ozone à un taux supérieur à 8 pce, une charge renforçante à un taux compris entre 30 et 75 pce, un plastifiant liquide à 23°C à un taux compris entre 5 et 40 pce, et un système de réticulation.

35 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.

- 5 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

35 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).

- 5 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
- 10 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
- 15 "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;
- 20 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;
- 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
- 25 carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- d) un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

- 30 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.

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

35 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 vinyloaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

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. 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 ; 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 alcoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5,977,238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6,815,473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909 ou US 6,503,973, 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.

En résumé, l'élastomère diénique de la composition peut être choisi, par exemple, dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polyisoprènes (tels que le caoutchouc naturel (NR) et 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, la composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend 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.

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.

5 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.

10 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
15 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 Cire anti-ozone

20 La composition du flanc externe du pneumatique selon la présente invention comprend au moins 8 pce de cire anti-ozone, bien connue de l'homme du métier.

La cire anti-ozone utilisable dans le cadre de la présente invention peut être, notamment, une cire naturelle, une cire synthétique ou un mélange de cire naturelle et de cire synthétique. Par exemple, la cire anti-ozone peut être une cire naturelle choisie dans groupe constitué par les cires
25 minérales, tels que les cires paraffiniques, les cires végétales, les cires animales, et leurs mélanges. La cire anti-ozone peut également être une cire synthétique choisie dans le groupe constituée par les cires de Fischer-Tropsch, les cires de polyéthylène et leurs mélanges.

De manière avantageuse, la cire anti-ozone est choisie dans groupe constitué par les cires paraffiniques, les cires de Fischer-Tropsch et leurs mélanges. De préférence, la cire anti-ozone est
30 un cire paraffinique ou un mélange de cires paraffiniques.

De manière avantageuse, la cire anti-ozone comprend majoritairement, et de manière avantageuse est constituée par, des chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées dont le nombre d'atomes de carbone est compris dans un domaine allant de 18 à 70, de préférence de 18 à 65, de préférence encore de 18 à 60, de préférence de 18 à 55, de préférence de 18 à 50, de préférence de 22 à 38.
35 De préférence, les chaînes hydrocarbonées de la cire anti-ozone sont essentiellement saturées. Par « essentiellement saturé », entend dans le cadre de la présente invention un taux de motif diénique inférieur à 15%, de préférence inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%, par exemple 0%.

Le ratio de chaînes hydrocarbonées ramifié (iso) / non ramifié (normal) dans la cire anti-ozone peut être compris dans un domaine allant de 0/100 à 80/20, de préférence de 5/95 à 65/35, de préférence encore de 5/95 à 35/65, de manière encore plus préférentielle de 5/95 à 20/80.

Le taux de cire anti-ozone peut être compris entre 10 et 20 pce, de préférence entre 10 et 15 pce.

- 5 De telles cires anti-ozones existent dans le commerce, par exemple, les cires Redezon (par exemple les séries 500, PWM-80, 7335-G, 7812) de la société Repsol, les cires Varazon (par exemples les séries 5998, 4959, 6810) de la société Sasol, la cire Ozoace 0355 de la société Nippon Seiro, la cire OK2122 ou OK5258H de la société Paramelt Co., Ltd.

10 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.

- 15 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 du noir de carbone et minoritairement une charge inorganique. La charge renforçante peut
20 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.

- 25 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, est compris entre 30 à 75 pce, de préférence de 30 à 70 pce, et très préférentiellement entre 30 et 60 pce, de préférence entre 40 et 60 pce, de préférence entre 45 et 59 pce, de préférence entre 50 et 59 pce.

- 30 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
35 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

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.

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 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 ».

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO₂). 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 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 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 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 (Al₂O₃) 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 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 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.

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.

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 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 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 -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

II-5 Plastifiant liquide

La composition du flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs (c'est-à-dire au moins un) plastifiants liquides à 23°C, à un taux compris entre 5 et 40 pce

Un plastifiant liquide à 23°C a pour fonction de ramollir la matrice en diluant l'élastomère et la charge renforçante ; sa Tg est préférentiellement inférieure à -20°C, plus préférentiellement inférieure à -40°C.

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 (23°C), ces plastifiants ou ces huiles, plus ou moins visqueux, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la
5 forme de leur contenant), par opposition notamment aux résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

Selon l'invention, le plastifiant liquide à 23°C peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphthéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES (*Medium Extracted Solvates*), les huiles TDAE (*Treated Distillate Aromatic Extracts*), les huiles RAE (*Residual Aromatic Extract oils*), les huiles TRAE (*Treated Residual Aromatic Extract*) et les huiles SRAE (*Safety Residual Aromatic Extract oils*), les huiles minérales, les plastifiant liquides dérivés des terpènes tel que le produit « Dimarone » de Yasuhara, les huiles végétales, les plastifiants éthers tels que les polyéthylène glycols ou les polypropylène glycols, les plastifiants esters tels que les triesters d'acide carboxylique, d'acide phosphorique,
10 d'acide sulfonique et les mélanges de ces triesters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces plastifiants liquides. Avantageusement, le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphthéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquides.

Conviennent également les polymères liquides issus de la polymérisation d'oléfines ou de diènes, comme les polybutènes, les polydiènes, en particulier les polybutadiènes, les polyisoprènes (connus également sous l'appellation « LIR ») ou les copolymères de butadiène et d'isoprène, ou encore les copolymères de butadiène ou d'isoprène et de styrène ou les mélanges de ces polymères liquides. La masse molaire moyenne en nombre de tels polymères liquides est comprise préférentiellement dans un domaine allant de 500 g/mol à 50000 g/mol, préférentiellement de
15 1000 g/mol à 10000 g/mol. A titre d'exemple peuvent être cités les produits « RICON » de SARTOMER.

Avantageusement, le plastifiant liquide est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE et les huiles végétales. A titre d'exemple d'huile végétale, on peut citer par exemple l'huile de tournesol oléique.

Avantageusement, le taux de plastifiant liquide dans la composition peut être compris dans un domaine allant de 6 à 30 pce, de préférence de 10 à 25 pce, de préférence encore de 15 à 25 pce.

II-6 Système de réticulation

Le système de réticulation peut être composé de tout agent de réticulation apte à réticuler ou faire réticuler l'élastomère diénique de la composition. Préférentiellement le système de réticulation comprend du soufre comme agent réticulant, il s'agit donc d'un système de vulcanisation.
35

Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (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 diphénylguanidine).

5 Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce lorsque la composition de l'invention est destinée, selon un mode préférentiel de l'invention, à constituer une bande de roulement de pneumatique.

10 Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier 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 type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-
15 mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzyl-dithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

20

II-7 Additifs divers

25 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 d'élastomères pour flanc externe de pneumatique, comme par exemple des charges autres que celles précitées, par exemple des charges lamellaires, des résines plastifiantes hydrocarbonées présentant une haute Tg, de préférence supérieure à 30°C, telles que décrites par exemple dans les demandes WO 2005/087859, WO 2006/061064 et WO 2007/017060, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par
30 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.

II-8 Pneumatiques et brève description de la figure unique

35 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.

- 5 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
10 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
15 « 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
20 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
25 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,
30 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)

35 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).

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 réticulation. 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.

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).

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.

10 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.

Les coefficients de frottement μ et les propriétés dynamiques 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.

Tableau I

Ingrédients	T	C
Caoutchouc naturel	50	50
Caoutchouc butadiène ⁽¹⁾	50	50
Noir de carbone ⁽²⁾	56	56
Plastifiant ⁽³⁾	22	22
Cire anti-ozone ⁽⁴⁾	1	10
TMQ ⁽⁵⁾	1	1
6PPD ⁽⁶⁾	3	3
Acide stéarique	1	1
ZnO	2,5	2,5
CBS ⁽⁷⁾	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)

20 (2) noir de carbone N330 de la société Cabot

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

(4) Cire « Redezon 500 » de la société Repsol

(5) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine « Vulkanox HS » de la société Lanxess

(6) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine « 6-PPD » de la société Flexsys,

25 (7) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys.

Tableau II

Mesure	T	C
μ max à 25°C	0,99	0,82
μ moyen à 25°C	0,71	0,59
μ max à 60°C	0,92	0,78
μ moyen à 60°C	0,60	0,58
AR % à 23°C	600	650
CR à 23°C (MPa)	17	16
Déchirabilité AR% à 23°C	350	350
Déchirabilité CR à 23°C (MPa)	43	50

5 Ces résultats montrent une très forte diminution du coefficient de frottement μ des compositions conformes à l'invention. Ainsi, la présente invention permet d'améliorer significativement la durée de vie de pneumatiques, puisque ces 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) démontrent une amélioration des propriétés de cohésion et de résistance à la fatigue des compositions conformes à l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins :
 - 5 - un ou plusieurs élastomères diéniques,
 - une cire anti-ozone à un taux supérieur à 8 parties en poids pour cent parties d'élastomère, pce,
 - une charge renforçante à un taux compris entre 30 et 75 pce,
 - un plastifiant liquide à 23°C à un taux compris entre 5 et 40 pce, et
 - 10 - un système de réticulation.

2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le ou les élastomères diéniques sont choisis dans le groupe constitué par les polyisoprènes, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.
15

3. Pneumatique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les élastomères diéniques comprennent au moins un polyisoprène et un polybutadiène.

4. Pneumatique selon la revendication 3, dans lequel le taux de polyisoprène est compris dans un
20 domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 20 à 60 pce.

5. Pneumatique selon la revendication 3 ou 4, dans lequel le taux de polybutadiène est compris dans un domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 40 à 80 pce.

- 25 6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel le polyisoprène comprend majoritairement du caoutchouc naturel.

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le taux de cire anti-ozone est compris entre 10 et 20 pce, de préférence entre 10 et 15 pce.
30

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la cire anti-ozone est choisie dans groupe constitué par les cires paraffiniques, les cires de Fischer-Tropsch et leurs mélanges.

- 35 9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la cire anti-ozone comprend majoritairement des chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées dont le nombre d'atomes de carbone est compris dans un domaine allant de 18 à 70, de préférence de 18 à 65.

10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le ratio de chaînes hydrocarbonées ramifié (iso) / non ramifié (normal) dans la cire anti-ozone est compris dans un domaine allant de 0/100 à 80/20, de préférence de 5/95 à 65/35.
- 5 11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le taux de charge renforçante est compris entre 30 et 60 pce, de préférence entre 45 et 59 pce.
12. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la charge renforçante est du noir de carbone et/ou de la silice.
- 10 13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.
- 15 14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le taux de plastifiant liquide à 23°C est compris entre 6 et 30 pce, de préférence entre 10 et 25 pce.
- 20 15. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les polymères diéniques liquides, les huiles polyoléfiniques, les huiles naphéniques, les huiles paraffiniques, les huiles DAE, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles RAE, les huiles TRAE, 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 plastifiants liquides.
- 25 16. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le plastifiant liquide à 23°C est choisi dans le groupe constitué par les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles naphéniques, les huiles végétales et les mélanges de ces plastifiants liquides.

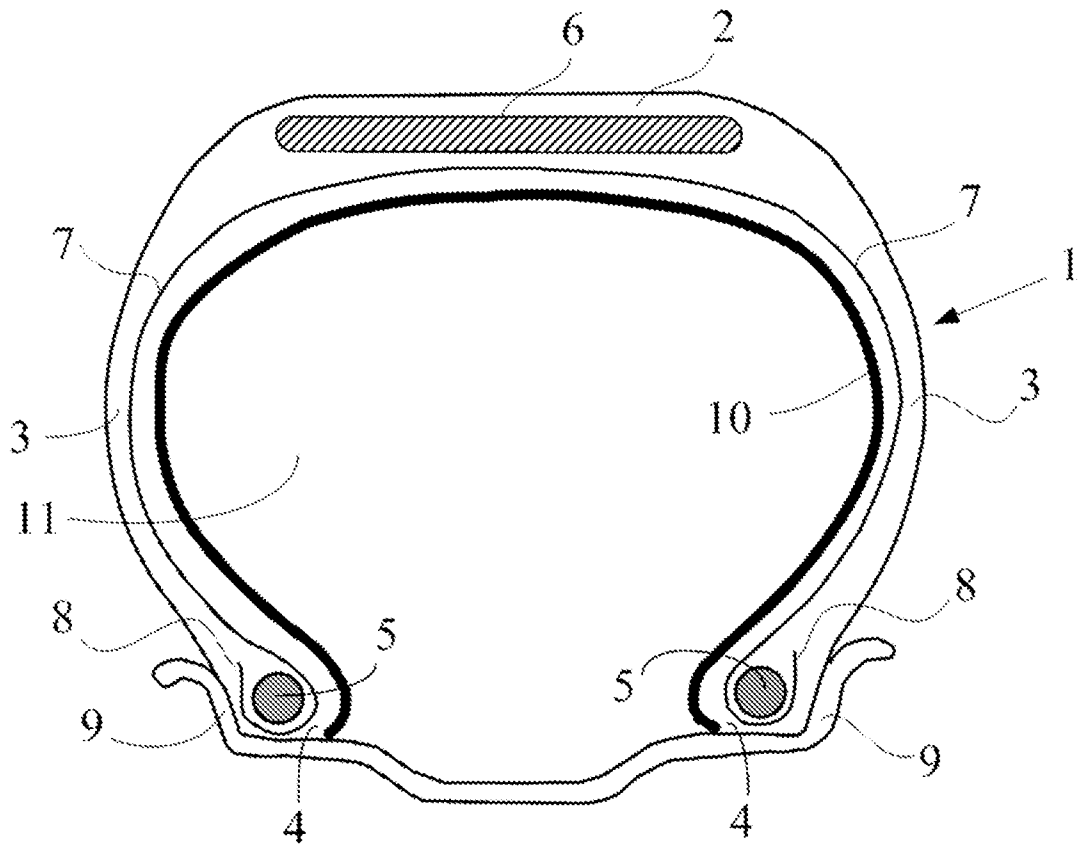


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/053149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B60C13/00 B60C1/00
 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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016/152805 A1 (JASIUNAS CHAD AARON [US] ET AL) 2 June 2016 (2016-06-02) the whole document	1-16
A	EP 1 894 747 A2 (TOYO TIRE & RUBBER CO [JP]) 5 March 2008 (2008-03-05) the whole document	1-16
A	EP 2 674 305 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 18 December 2013 (2013-12-18) the whole document	1-16

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

1 February 2018

Date of mailing of the international search report

14/02/2018

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

Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/053149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016152805	A1	02-06-2016	NONE
EP 1894747	A2	05-03-2008	EP 1894747 A2 05-03-2008
			US 2008053588 A1 06-03-2008
EP 2674305	A1	18-12-2013	CN 103347711 A 09-10-2013
			EP 2674305 A1 18-12-2013
			JP 5629786 B2 26-11-2014
			JP W02012108196 A1 03-07-2014
			US 2013312890 A1 28-11-2013
			WO 2012108196 A1 16-08-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053149

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C13/00 B60C1/00 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		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2016/152805 A1 (JASIUNAS CHAD AARON [US] ET AL) 2 juin 2016 (2016-06-02) le document en entier -----	1-16
A	EP 1 894 747 A2 (TOYO TIRE & RUBBER CO [JP]) 5 mars 2008 (2008-03-05) le document en entier -----	1-16
A	EP 2 674 305 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 18 décembre 2013 (2013-12-18) le document en entier -----	1-16
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 février 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/02/2018
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 Trauner, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/053149

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016152805	A1	02-06-2016	AUCUN	

EP 1894747	A2	05-03-2008	EP 1894747 A2	05-03-2008
			US 2008053588 A1	06-03-2008

EP 2674305	A1	18-12-2013	CN 103347711 A	09-10-2013
			EP 2674305 A1	18-12-2013
			JP 5629786 B2	26-11-2014
			JP W02012108196 A1	03-07-2014
			US 2013312890 A1	28-11-2013
			WO 2012108196 A1	16-08-2012
