

(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  
19 novembre 2020 (19.11.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2020/229155 A1**

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

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2020/061670

(22) Date de dépôt international :  
28 avril 2020 (28.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
FR1904991 14 mai 2019 (14.05.2019) FR

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

(72) Inventeurs : **CABIOCH, Jean-Luc** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DCJ/PI-F35-Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR). **JULIEN, Stéphanie** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DCJ/PI-F35-Ladoux, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **MILLANVOIS, Patrick** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - DCJ/PI - F35-Ladoux - 23, place des Carmes-Déchaux, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasien (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))



**WO 2020/229155 A1**

(54) Title: TYRE HAVING EXTERNAL SIDEWALLS

(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU DE FLANCS EXTERNES

(57) Abstract: The invention relates to a tyre having ozone resistance and improved mechanical properties, said tyre being provided with at least one external sidewall having a composition based on an elastomeric matrix comprising at least one isoprene elastomer and a polybutadiene, 0.2 to 10 pce of at least one salt of an alkali, alkaline-earth or lanthanide metal, at least one reinforcing filler, and a cross-linking system.

(57) Abrégé : L'invention concerne un pneumatique présentant une résistance à l'ozone et des propriétés mécaniques améliorées, ledit pneumatique étant pourvu d'au moins un flanc externe comprenant une composition à base d'une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère isoprénique et un polybutadiène, de 0,2 à 10 pce d'au moins un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, au moins une charge renforçante, et un système de réticulation.

## DESCRIPTION

### TITRE : PNEUMATIQUE POURVU DE FLANCS EXTERNES

La présente invention est relative aux pneumatiques et plus particulièrement aux flancs externes de  
5 pneumatiques, c'est-à-dire, par définition, à des couches élastomériques situées radialement à  
l'extérieur du pneumatique, qui sont en contact avec l'air ambiant.

Un pneumatique ayant une géométrie de révolution par rapport à un axe de rotation, la géométrie  
du pneumatique est généralement décrite dans un plan méridien contenant l'axe de rotation du  
pneumatique. Pour un plan méridien donné, les directions radiale, axiale et circonférentielle  
10 désignent respectivement les directions perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique,  
parallèle à l'axe de rotation du pneumatique et perpendiculaire au plan méridien. Les expressions  
« radialement », « axialement » et « circonférentiellement » signifient respectivement « selon la  
direction radiale », « selon la direction axiale » et « selon la direction circonférentielle ». Les  
expressions « radialement intérieur, respectivement radialement extérieur » signifient « plus proche,  
15 respectivement plus éloigné, de l'axe de rotation du pneumatique, selon la direction radiale, que ».  
Les expressions « axialement intérieur, respectivement axialement extérieur » signifient « plus  
proche, respectivement plus éloigné, du plan équatorial du pneumatique, selon la direction axiale,  
que », le plan équatorial du pneumatique étant le plan perpendiculaire à l'axe de rotation du  
pneumatique passant par le milieu de la bande de roulement du pneumatique.

20 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 totalement ou partiellement la  
25 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), et
- la zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure.  
30 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.

Un flanc de pneumatique doit présenter de nombreuses autres caractéristiques parfois difficiles à concilier, et notamment une bonne résistance à l'ozone, une faible hystérèse et une rigidité adaptée aux flancs externes pour pneumatique.

En particulier, l'ozone est connu comme ayant des effets néfastes sur les articles en caoutchouc, produisant typiquement à la surface de ces articles, un glaçage et/ou des fissurations. Afin de lutter contre ces effets néfastes, on utilise classiquement des cires anti-ozone bien connues de l'homme du métier. Toutefois, lorsque l'exposition à l'ozone est particulièrement importante, l'utilisation de cire anti-ozone peut ne pas s'avérer suffisante.

Il existe donc également un besoin de minimiser ces phénomènes, en particulier sans pénaliser les autres propriétés du flanc externe.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a mis au point une composition de caoutchouc pour flanc externe de pneumatique conférant audit flanc externe une résistance améliorée à l'ozone par rapport aux flancs externes de l'art antérieur, ainsi que des bonnes propriétés mécaniques, en particulier l'allongement rupture qui est synonyme de résistance aux chocs ou aux agressions physiques telles que les chocs trottoir, en utilisant une composition de caoutchouc spécifique comprenant notamment un coupage spécifique d'élastomère et un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide.

Ainsi, la présente invention a notamment pour objet un pneumatique pourvu d'au moins un flanc externe, l'au moins un flanc externe comprenant, ou étant constitué par, une composition à base de :

- une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère isoprénique et un polybutadiène,
- 0,2 à 10 pce d'au moins un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide,
- au moins une charge renforçante, et
- un système de réticulation.

Dans la présente, sauf indications contraires, lorsqu'il est fait mention de « la composition » ou « la composition conforme à l'invention », il est fait référence à la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention.

## **I- DÉFINITIONS**

Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes

phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

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.

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  
10 jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on décrit un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on décrit également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

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  
15 que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de  
20 la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. De préférence par majoritaire, on entend présent à plus de 50%, de préférence plus de 60%, 70%, 80%, 90%, et plus préférentiellement le composé « majoritaire » représente 100%.

Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile  
25 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.

Les températures de transition vitreuse (Tg) des élastomères sont déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel ("differential scanning calorimeter"), selon la norme ASTM E1356-08 qui  
30 date de 2014.

## **II- BREVE DESCRIPTION DE LA FIGURE UNIQUE**

[Fig. 1] La Figure 1 représente, de manière très schématique et 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) surmonté d'une bande de roulement (3) (pour simplifier, comportant une sculpture très simple) dont la partie radialement externe (3a) est destinée à entrer au contact du sol, deux flancs externes (5) et deux bourrelets (4), chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle (4a, 4b). Une armature de carcasse (6) est enroulée  
5 autour des deux tringles (4a, 4b) dans chaque bourrelet (4), le retournement (6a, 6b) de cette armature (6) étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique (1) qui est ici représenté monté sur sa jante (9). L'armature de carcasse (6) peut être 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  
10 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 la bande de roulement (3)). Le sommet (2) est renforcé par une armature de sommet ou ceinture (7) qui est radialement externe par rapport à l'armature de carcasse (6) L'armature de sommet (7) peut par exemple être constituée d'au moins  
15 deux nappes croisées superposées renforcées par des câbles métalliques. La bande de roulement (3) comporte une couche élastomère radialement interne (3b) qui est disposée entre la couche radialement externe (3a) et l'armature de sommet (7). Cette couche (3b) peut être une « sous-couche » de bande de roulement ou simplement la partie radialement interne de la bande de roulement (3), les couches (3a) et (3b) pouvant être constitué d'une même composition ou de  
20 compositions différentes. Bien entendu, ce pneumatique (1) comporte en outre de manière connue une couche de gomme ou élastomère intérieure (communément appelée " gomme intérieure " ou " *inner liner* " en anglais) qui définit la face radialement interne du pneumatique et qui est destinée à protéger la nappe de carcasse de la diffusion d'air provenant de l'espace intérieur au pneumatique.

25

### **III- DESCRIPTION DE L'INVENTION**

#### **III-1 Matrice élastomérique**

La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend au moins une matrice élastomérique comprenant un élastomère isoprénique et un polybutadiène.

30 Par "élastomère isoprénique", 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), 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).

Avantageusement, le l'élastomère isoprénique est un polyisoprène comportant un taux massique de liaisons 1,4-cis d'au moins 90%, de préférence d'au moins 98%, de la masse du polyisoprène.

- 5 De préférence, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. De préférence encore le polyisoprène est un caoutchouc naturel.

Le taux d'élastomère isoprénique, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est préférentiellement compris dans un domaine allant de 10 à 60  
10 pce, de préférence de 30 à 60 pce.

Par "polybutadiène" (en abrégé « BR »), on comprendra qu'il peut s'agir d'un ou plusieurs polybutadiènes. Le polybutadiène est un caoutchouc bien connu qui est fabriqué en polymérisant le monomère de 1,3-butadiène (typiquement une homopolymérisation) dans un procédé de polymérisation en solution en utilisant des catalyseurs appropriés connus de l'homme du métier. En  
15 raison des deux doubles liaisons présentes dans le monomère de butadiène, le polybutadiène résultant peut comprendre trois formes différentes: un polybutadiène cis-1,4, trans-1,4 et vinyl-1,2. Les élastomères cis-1,4 et trans-1,4 sont formés par les monomères se connectant bout à bout, tandis que l'élastomère vinyl-1,2 est formé par les monomères se connectant entre les extrémités du monomère. Le choix du catalyseur et la température du procédé sont connus comme les variables  
20 généralement utilisées pour contrôler la teneur en liaisons cis-1,4 du polybutadiène.

Avantageusement, le polybutadiène présente un taux (% molaire) d'enchaînements cis- 1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement supérieur à 95%.

De tels polybutadiènes peuvent être produits à l'aide d'un catalyseur au néodyme de manière bien connu de l'homme du métier, par exemple selon un procédé décrit dans le document  
25 JP 60/23406 A et WO 03/097708 A1. De tels polybutadiènes peuvent être également disponibles commercialement, par exemple, le Buna<sup>®</sup> CB 22 commercialisé par Lanxess.

Avantageusement, la température de transition vitreuse du polybutadiène est comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, de préférence de -108°C à -100°C.

Le taux de polybutadiène, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique  
30 selon l'invention, est préférentiellement compris dans un domaine allant de 40 à 90 pce, de préférence de 40 à 70 pce.

Ainsi, selon l'invention, la matrice élastomérique de l'au moins un flanc externe comprend avantageusement de 10 à 60 pce d'élastomère isoprénique et de 40 à 90 pce de polybutadiène, de préférence de 30 à 60 pce d'élastomère isoprénique et de 40 à 70 pce de polybutadiène.

La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comprendre  
5 un autre élastomère diénique, différent de l'élastomère isoprénique et du polybutadiène (ci-après dénommé « autre élastomère diénique »), mais cela n'est pas préférable.

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", qu'il soit naturel ou synthétique, doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons  
10 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  
15 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%).

Avantageusement, l'autre élastomère diénique est un élastomère diénique essentiellement insaturé.

20 On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

- a) tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
- b) tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au  
25 moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes.

A titre d'oléfines conviennent les composés vinyloaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et  
30 les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

A titre de composés vinyloaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, paraméthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

A titre d' $\alpha$ -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les  $\alpha$ -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

Préférentiellement, l'autre élastomère diénique est choisi parmi les copolymères de butadiène. Les copolymères de butadiène sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les  
5 copolymères de butadiène-styrène (SBR).

On notera que le SBR peut être préparé en émulsion (ESBR) ou en solution (SSBR). Qu'il s'agisse de ESBR ou de SSBR. Parmi les copolymères à base de styrène et de butadiène, en particulier SBR, on peut citer notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie  
10 butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%.

Avantageusement, le taux total d'élastomère isoprénique et de polybutadiène, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est avantageusement compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, de préférence le taux total  
15 d'élastomère isoprénique et de polybutadiène, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est de 100 pce.

Ainsi, le taux de l'autre élastomère diénique, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est d'au plus 20 pce, de préférence inférieur ou égale à 10 pce. De préférence, la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention ne  
20 comprend pas d'autre élastomère que des élastomères isopréniques et des polybutadiènes.

La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peut également contenir de manière minoritaire tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques, mais cela n'est pas préférable. De préférence, la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique  
25 selon l'invention ne contient pas d'élastomère synthétique autre que diénique ni de polymère autre que des élastomères ou en contient moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

### III-2 Sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide

La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend de 0,2 à  
30 10 pce d'au moins un sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide.

Le sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide est avantageusement un acétylacétonate d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide.

De préférence, le métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide du sel est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'erbium et leurs mélanges. De préférence encore, le sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide est un sel de magnésium ou de néodyme, de  
5 préférence de magnésium. En d'autres termes, le sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide est avantageusement un acétylacétonate de magnésium ou de néodyme, de préférence un acétylacétonate de magnésium.

Le taux de l'au moins un sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, peut être compris par exemple  
10 dans un domaine allant de 0,2 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 4 pce.

Avantageusement, le taux total de sel de métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 0,2 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 4 pce.

De tels composés sont bien connus pour d'autres applications (voir par exemple WO 95/03348 et  
15 WO 96/03455).

A titre d'exemple de composés disponibles dans le commerce, on peut citer l'acétylacétonate de magnésium « NACEM Magnésium » (CAS 68488-07-3) de la société Niho Kagaku Sangyo.

### III-3 Charge renforçante

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

La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone et/ou de la silice. Avantageusement, la charge renforçante comprend majoritairement, de préférence exclusivement, du noir de carbone.

25 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).

30 Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique,

notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO 2006/069792,

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

Avantageusement, le noir de carbone comprend majoritairement, de préférence exclusivement, un noir de carbone présentant une surface spécifique BET inférieure à 100 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise dans un domaine allant entre 30 et 100 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 40 et 80 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 40 et 70 m<sup>2</sup>/g.

10 La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme ASTM D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

Si de la silice est utilisée dans l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, il peut s'agir de toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée  
15 présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique BET de la silice est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO  
20 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,17].

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

25 De préférence, si de la silice est utilisée dans l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, la silice présente une surface spécifique BET inférieure à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB est inférieure à 220 m<sup>2</sup>/g, de préférence une surface spécifique BET comprise dans un domaine allant de 125 à 200 m<sup>2</sup>/g et/ou une surface spécifique CTAB comprise dans un domaine allant de 140 à 170 m<sup>2</sup>/g.

30 A titres de silices utilisables dans le cadre de la présente invention, on citera par exemple les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Evonik, les silices « Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil

EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715, 8745 et 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

Pour coupler la silice renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion  
5 suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la silice (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre  
10 un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes  
15 polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par  
20 la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré. Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits.

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,  
25 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.

Le taux de charge renforçante, de préférence de noir de carbone, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est de préférence compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce, de préférence de 10 à 65 pce, de préférence encore de 15 à 60 pce.

30 Si de la silice est utilisée dans l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, elle peut être présente, par exemple, en une quantité allant de 5 à 60 pce, de préférence de 10 à 55 pce. Par ailleurs, la teneur en agent de couplage, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, représente avantageusement de 0,5% à 15% en poids par rapport au poids de silice, de préférence de 5 à 12%, de préférence de 7 à 11% en poids par rapport au poids

de silice. L'homme du métier peut aisément ajuster le taux d'agent de couplage selon le taux de silice utilisé dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention.

#### III-4 Système de réticulation

- 5 Le système de réticulation de la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peut être à base de soufre moléculaire et/ou de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, bien connus de l'homme du métier.

Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation à base de soufre (soufre moléculaire et/ou agent donneur de soufre).

- 10 Qu'il provienne du soufre moléculaire ou de l'agent donneur de soufre, le soufre, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce. Avantageusement, le taux de soufre, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est compris entre 0,5 et 2 pce, de préférence entre 0,6 et 1,5 pce.
- 15 La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention comprend avantageusement un accélérateur de vulcanisation, qui est de préférence choisi dans le groupe constitué par les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiourées et de leurs mélanges. Avantageusement, l'accélérateur de vulcanisation est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (MBTS), le N-
- 20 cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI), le disulfure de morpholine, le N-morpholino-2-benzothiazyle sulfénamide (MBS), le dibutylthiourée (DBTU), et de leurs mélanges. De manière particulièrement préférée, l'accélérateur primaire de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS).
- 25 Le taux d'accélérateur de vulcanisation dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 10 pce, de préférence de 0,5 et 2 pce, de préférence entre 0,5 et 1,5 pce, de préférence encore entre 0,5 et 1,4 pce.

- De manière avantageuse, le ratio pondéral soufre ou donneur de soufre / accélérateur de
- 30 vulcanisation, dans la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention, est compris dans un domaine allant de 1,2 à 2,5 de préférence de 1,5 à 2.

#### III-5 Autres additifs possibles

Les compositions de caoutchouc de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peuvent comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour pneumatique, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

En particulier, la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peut comprendre une huile d'extension (ou huile plastifiante) liquide à 20 °C, dit à « basse Tg », c'est-à-dire qui par définition présente une Tg inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C. La température de transition vitreuse Tg est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), selon la norme ASTM D3418 (1999),

Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique connue pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères, est utilisable. A température ambiante (20°C), ces huiles, plus ou moins visqueuses, sont des liquides (c'est-à-dire, pour rappel, des substances ayant la capacité de prendre à terme la forme de leur contenant), par différence notamment avec les résines hydrocarbonées de haute Tg qui sont par nature solides à température ambiante.

Convient particulièrement les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, 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.

Avantageusement, la composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention ne comprend pas d'huile plastifiante ou en comprend moins de 30 pce, de préférence moins de 25 pce, de préférence encore moins de 10 pce.

### III-6 Pneumatique

Le pneumatique selon l'invention peut être un bandage de pneumatique tel que décrit au point II ci-dessus dans lequel au moins un flanc externe comprend une composition conforme à l'invention.

En particulier, le pneumatique selon l'invention comporte avantageusement :

- un sommet (2) surmonté d'une bande de roulement (3) ;
- deux bourrelets inextensibles (4), deux flancs externes (5) reliant les bourrelets (4) à la bande de

roulement (3), une armature de carcasse (6) passant dans les deux flancs externes (5) et ancrée dans les bourrelets (4) ;

- le sommet (2) étant renforcé par une armature de sommet ou ceinture (7) disposée circonférentiellement entre l'armature de carcasse (6) et la bande de roulement (3).

- 5 De préférence, dans le pneumatique selon l'invention, les deux flancs externes comprennent, ou sont constitués par, une composition conforme à l'invention, les compositions des deux flancs externes pouvant être identiques ou différentes (tout en étant conforme à l'invention). De préférence, les compositions des deux flancs externes sont identiques.

10 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.

- 15 L'invention concerne les pneumatiques tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation ou vulcanisation).

### III-7 Préparation des compositions de caoutchouc

20 La composition de l'au moins un flanc externe du pneumatique selon l'invention peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un

25 mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, la charge renforçante, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant

30 thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation. La phase non-productive peut être réalisée à

haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée (ou co-extrudé avec une autre composition de caoutchouc) sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable par exemple comme flanc externe de pneumatique. Ces produits peuvent ensuite être utilisés pour la fabrication de pneumatiques, selon les techniques connues de l'homme du métier.

La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, sous pression.

#### **IV- EXEMPLES**

##### **IV-1 Mesures et tests utilisés**

*Résistance à l'ozone :*

Les mesures de la résistance à l'ozone ont été réalisées selon la norme ASTM D1149 – 18 sur des éprouvettes. Les éprouvettes ont été soumises à une concentration en ozone de 40 pphm (parties pour cent millions), à une température de 10°C, pendant une durée allant jusqu'à 8 jours, et à différentes extensions en statique comprise entre 5 et 50% avec un pas de 5%.

Les éprouvettes sont issues d'une plaque MFTR (appelée Monsanto) dont les deux bourrelets situés aux extrémités servent au maintien de l'éprouvette. Leurs dimensions sont les suivantes : 75mm \*20mm\*2.5mm.

L'aspect des éprouvettes a été noté à une certaine heure après exposition aux différentes élongations. Les notations sont comprises entre 0 (pas de dégradation observée) et 4 (aspect le plus dégradé). Lorsque les éprouvettes sont ruptées, la représentation est notée R.

*Allongement rupture :*

Les essais d'allongement rupture (AR%) sont basés sur la norme NF ISO 37 de Décembre 2005 sur une éprouvette haltère de type H2 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). Les mesures sont effectuées à une vitesse de traction de 500 mm/min. L'allongement rupture est exprimé en % d'allongement.

Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée au témoin. Un résultat supérieur à 100, indique que la composition de l'exemple considéré présente une plus forte résistance à l'allongement, traduisant de meilleures propriétés mécaniques de la composition considérée.

IV-2 Préparation des compositions

Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme décrit au point III.7 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 5 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minutes jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de  $165^{\circ}\text{C}$ . La phase « productive » a été réalisée dans un outil à cylindre à  $23^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes.

IV-3 Essais de compositions de caoutchouc

Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer la résistance à l'ozone d'une composition témoin T, ne comprenant pas de sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, à deux compositions conformes à l'invention C1 et C2, comprenant un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide à 2 ou 4 pce. Les formulations testées (en pce) sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

[Tableau 1]

	<b>T</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>
NR (1)	50	50	50
BR (2)	50	50	50
Huile (3)	20	20	20
N683 (4)	49	49	49

Sel de Mg (5)	-	2	4
Soufre	1,4	1,4	1,4
Accélérateur (6)	1,4	1,4	1,4
Acide stéarique (7)	2,5	2,5	2,5
ZnO (8)	3	3	3
Antioxydant (9)	1,5	1,5	1,5
Cire anti-ozone (10)	1	1	1

(1) Caoutchouc naturel

(2) Polybutadiène 98% (mol) 1,4 cis – Tg = -108°C

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

(4) Noir de carbone de grade N683 selon la norme ASTM D-1765

5 (5) Acétylacétonate de magnésium « NACEM Magnésium » de la société Niho Kagaku Sangyo

(6) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

(7) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

(8) Oxyde de zinc (grade industriel – société Umicore)

(9) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys)

10 (10) Cire anti-ozone « VARAZON 4959 » de la société Sasol Wax

Les résultats de résistance à l'ozone à différentes élongations (%) et après différentes périodes d'exposition (heures) sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous.

15 [Tableau 2]

Résistance à l'ozone	T	C1	C2
120 h à 40%	R	4	4
48 h à 60%	4	3	3

Ces résultats montrent que l'ajout d'un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide dans la composition permet de diminuer l'apparition de fissuration. Les compositions conformes à l'invention présentent ainsi une résistance à l'ozone améliorée.

D'autres expérimentations ont été réalisées afin de mesurer l'impact de la nature du coupage d'élastomère sur les propriétés mécaniques des compositions. Les nouvelles formulations Témoin (T1 et T2) diffèrent des formulations conformes à l'invention (C1 et C2) uniquement en ce que le polybutadiène des compositions C1 et C2 a été remplacé par un copolymère de butadiène-styrène.

- 5 Les formulations testées (en pce) et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

[Tableau 3]

	<b>T</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>
NR (1)	50	50	50	50	50
BR (2)	50	50	50	-	-
SBR (11)	-	-	-	50	50
Huile (3)	20	20	20	20	20
N683 (4)	49	49	49	49	49
Sel de Mg (5)	-	2	4	2	4
Soufre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Accélérateur (6)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Acide stéarique (7)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO (8)	3	3	3	3	3
Antioxydant (9)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cire anti-ozone (10)	1	1	1	1	1
%AR	100	193	191	182	163

(1) à (10) voir tableau 1 ci-dessus

- 10 (11) SBR solution fonctionnalisé au 3-Tris-ditertiobutylphényl phosphite, avec 24 % de motifs polybutadiène 1,2 – 26,5 % de motifs styrène – Tg = -48°C

Ces résultats montrent que le coupage spécifique d'un élastomère isoprénique et d'un polybutadiène en présence sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide permet d'améliorer

d'avantage les propriétés mécaniques de la composition par rapport à un coupage élastomérique d'un élastomère isoprénique et d'un copolymère de butadiène-styrène.

**REVENDICATIONS**

1. Pneumatique pourvu d'au moins un flanc externe, l'au moins un flanc externe comprenant une composition à base de :  
5       - une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère isoprénique et un polybutadiène,  
       - 0,2 à 10 pce d'au moins un sel d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide,  
       - au moins une charge renforçante, et  
       - un système de réticulation
- 10    2. Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel la matrice élastomérique comprend de 10 à 60 pce d'élastomère isoprénique et de 40 à 90 pce de polybutadiène.
3. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges.
- 15    4. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux total d'élastomère isoprénique et de polybutadiène dans la composition est compris dans un domaine allant de 80 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce, de préférence le taux total d'élastomère isoprénique et de polybutadiène dans la composition est de 100 pce.
5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le  
20       polybutadiène présente une température de transition vitreuse du polybutadiène comprise dans un domaine allant de -110°C à -80°C, de préférence de -108°C à -100°C.
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un acétylacétonate d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide.
- 25    7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide du sel est choisi dans le groupe constitué par le lithium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'erbium et leurs mélanges.
8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel  
30       d'un métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide est un acétylacétonate de magnésium ou de néodyme, de préférence de magnésium.

9. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux du sel de métal alcalino-terreux, alcalin ou lanthanide dans la composition est compris dans un domaine allant de 0,5 à 5 pce, de préférence de 1 à 4 pce.
- 5 10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comprend du noir de carbone et/ou de la silice.
11. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement, de préférence exclusivement, du noir de carbone.
12. Pneumatique selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le noir de carbone présente une surface spécifique BET comprise entre 30 et 100 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 40 et 80 m<sup>2</sup>/g.
- 10 13. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 5 à 70 pce, de préférence de 10 à 65 pce.
14. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le système de réticulation est à base de soufre moléculaire et/ou d'agent donneur de soufre.
- 15 15. Pneumatique selon la revendication 14, dans lequel le taux de soufre dans la composition est compris entre 0,5 et 2 pce, de préférence compris entre 0,6 et 1,5 pce.

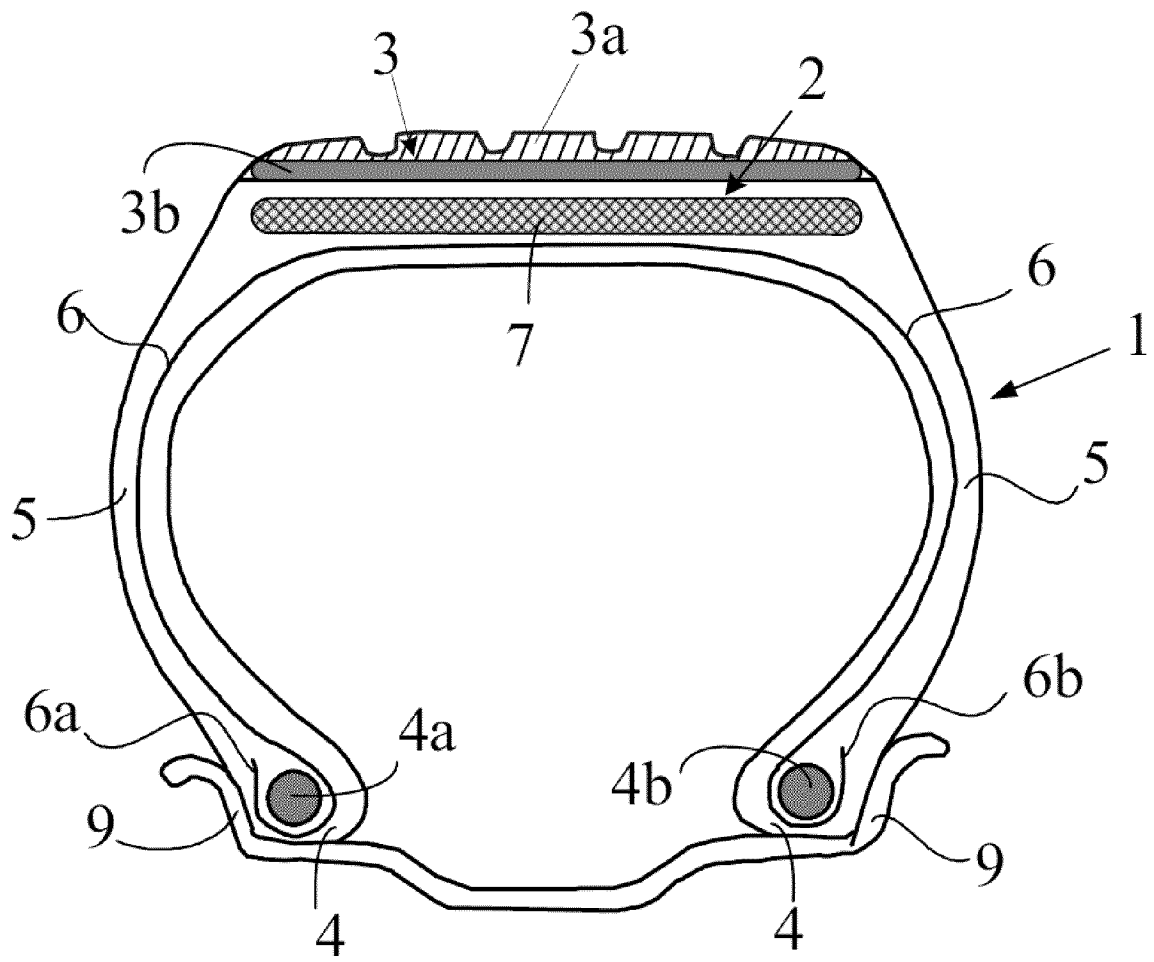


Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2020/061670**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>B60C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 7/00</i> (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010133492 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 25 November 2010 (2010-11-25) the whole document	1-15
A	WO 2018100080 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 07 June 2018 (2018-06-07) the whole document	1-15
A	WO 2018078308 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 03 May 2018 (2018-05-03) the whole document	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>08 June 2020</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 June 2020</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Laïb, Samia</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2020/061670**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010133492	A1	25 November 2010	BR	PI1012168	A2	30 January 2018
				CN	102428131	A	25 April 2012
				CN	107033399	A	11 August 2017
				EA	201171423	A1	30 May 2012
				EP	2432826	A1	28 March 2012
				FR	2945814	A1	26 November 2010
				JP	5647674	B2	07 January 2015
				JP	2012527504	A	08 November 2012
				KR	20120014906	A	20 February 2012
				US	2012157585	A1	21 June 2012
				WO	2010133492	A1	25 November 2010
WO	2018100080	A1	07 June 2018	CN	110023098	A	16 July 2019
				EP	3548305	A1	09 October 2019
				FR	3059596	A1	08 June 2018
				US	2019300640	A1	03 October 2019
				WO	2018100080	A1	07 June 2018
WO	2018078308	A1	03 May 2018	CN	109890629	A	14 June 2019
				EP	3532306	A1	04 September 2019
				FR	3058149	A1	04 May 2018
				JP	2019534362	A	28 November 2019
				US	2019255884	A1	22 August 2019
WO	2018078308	A1	03 May 2018				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2020/061670

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> 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>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/133492 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.) 25 novembre 2010 (2010-11-25) le document en entier -----	1-15
A	WO 2018/100080 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 7 juin 2018 (2018-06-07) le document en entier -----	1-15
A	WO 2018/078308 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 3 mai 2018 (2018-05-03) le document en entier -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
8 juin 2020	22/06/2020	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Laïb, Samia	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2020/061670

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010133492 A1	25-11-2010	BR PI1012168 A2	30-01-2018
		CN 102428131 A	25-04-2012
		CN 107033399 A	11-08-2017
		EA 201171423 A1	30-05-2012
		EP 2432826 A1	28-03-2012
		FR 2945814 A1	26-11-2010
		JP 5647674 B2	07-01-2015
		JP 2012527504 A	08-11-2012
		KR 20120014906 A	20-02-2012
		US 2012157585 A1	21-06-2012
		WO 2010133492 A1	25-11-2010
WO 2018100080 A1	07-06-2018	CN 110023098 A	16-07-2019
		EP 3548305 A1	09-10-2019
		FR 3059596 A1	08-06-2018
		US 2019300640 A1	03-10-2019
		WO 2018100080 A1	07-06-2018
WO 2018078308 A1	03-05-2018	CN 109890629 A	14-06-2019
		EP 3532306 A1	04-09-2019
		FR 3058149 A1	04-05-2018
		JP 2019534362 A	28-11-2019
		US 2019255884 A1	22-08-2019
		WO 2018078308 A1	03-05-2018