

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 090 668

21 N° d'enregistrement national : 19 00918

51 Int Cl⁸ : C 08 L 7/00 (2019.01), C 08 L 9/00, 91/00, C 08 K 3/04, 3/06, 5/47, B 60 C 1/00, 13/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 31.01.19.

30 Priorité : 21.12.18 FR 1873937.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite — FR.

72 Inventeur(s) : HELLOT Fabien et MAYER Sylvain.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite.

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

54 Pneumatique pourvu d'un flanc externe dont la composition comprend une cire anti-ozone spécifique.

57 L'invention concerne un pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins :- 15 à 70 pce d'élastomère isoprénique, - 25 à 85 pce d'élastomère butadiénique, - 10 à 100 pce de noir de carbone, - 0,5 à 10 pce d'une cire anti-ozone présentant une distribution de ses alcanes dans laquelle, parmi les alcanes linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcanes linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcanes non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 50% massique des alcanes comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, et tels que la rapport de B sur A+B est supérieur ou égal à 0,38, - un système de réticulation.

FR 3 090 668 - A1



Description

Titre de l'invention : Pneumatique pourvu d'un flanc externe dont la composition comprend une cire anti-ozone spécifique

[0001] La présente invention est relative aux bandages pneumatiques et plus particulièrement aux flancs externes de pneumatiques, c'est-à-dire, par définition, aux couches élastomériques situées radialement à l'extérieur du pneumatique, qui sont en contact avec l'air ambiant.

[0002] En effet, il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

- La zone radialement 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.

- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée gomme intérieure (« inner liner » en anglais).

- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. 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 bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

[0003] Comme l'illustrent de nombreux documents parmi lesquels on peut citer les documents EP 1 097 966, EP 1 462 479 B1, EP 1 975 200 A1, EP 1 033 265 B1, EP 1 357 149 A2, EP 1 231 080 A1 et US 4,824,900, les compositions traditionnellement utilisées pour des flancs sont à base de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique comme le polybutadiène, et de noir de carbone.

[0004] Pour les manufacturiers de pneumatiques, la composition d'un flanc de pneumatique doit présenter de nombreuses caractéristiques parfois difficiles à concilier, et notamment une bonne résistance à l'ozone. Une solution connue est d'ajouter dans la composition une cire anti-ozone. Cependant, la cire anti-ozone présente l'inconvénient de migrer vers l'extérieur des flancs, faisant apparaître des tâches blanchâtres qui pénalisent l'esthétique des pneumatiques. Ce phénomène est appelé efflorescence.

[0005] Le document US20160108212A1 propose des compositions comprenant une cire spécifique, caractérisée par une distribution de longueurs de chaînes constituée par au

moins trois zones A et B et C, A étant les hydrocarbures de 26 à 31 atomes de carbone, B étant les hydrocarbures de 32 à 36 atomes de carbone et C étant les hydrocarbures de 37 à 47 atomes de carbone, les proportions relatives des zones A sur B sur C étant de 0,7 à 1,5 sur 1 sur 0,6 à 1,4. Ces cires spécifiques ne sont cependant pas optimales dans l'équilibre des performances de protection contre l'ozone sans problème d'efflorescence.

- [0006] Il est donc intéressant pour les industriels du pneumatique de disposer de compositions pour flanc présentant les propriétés techniques de résistance à l'ozone, sans que l'efflorescence ne pénalise l'esthétique des flancs de pneumatique.
- [0007] Dans ce contexte, une solution apportée par les demanderesses et permettant d'obtenir des pneumatiques qui présentent les propriétés techniques, esthétiques et de toucher discutées ci-dessus, consiste à utiliser de nouvelles compositions de flancs, comprenant une cire spécifique, comme explicité ci-après.
- [0008] L'invention proposée à présent a pour objet un pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins 15 à 70 pce d'élastomère isoprénique, 25 à 85 pce d'élastomère butadiénique, 10 à 100 pce de noir de carbone ; 0,5 à 10 pce d'une cire anti-ozone présentant une distribution de ses alcanes dans laquelle, parmi les alcanes linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcane linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcane non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 50% massique des alcanes comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, et tels que le rapport de B sur A+B est supérieur ou égal à 0,38 ; et un système de réticulation.
- [0009] L'invention concerne plus particulièrement les bandages pneumatiques destinés 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 véhicules de transport ou de manutention.
- [0010] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure unique relative à ces exemples qui schématise, en coupe radiale, un bandage pneumatique conforme à l'invention.
- [0011] 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 de base 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 com-

position, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.

[0012] Par ailleurs, le terme « pce » signifie au sens de la présente demande de brevet, partie en poids pour cent parties d'élastomères, de manière bien connue de l'homme du métier.

[0013] Dans la présente description, 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).

[0014] 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. Ainsi, par exemple, un polymère majoritaire est le polymère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des polymères 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 polymère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux polymères, le polymère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des polymères. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.

[0015] Lorsqu'on fait référence à une unité (ou monomère) « majoritaire » au sein d'un même composé (ou polymère), on entend au sens de la présente invention, que cette unité (ou monomère) est majoritaire parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celle qui représente la plus grande fraction, en masse parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère). Ainsi, par exemple, une résine majoritairement composée d'unités issues de monomères en C5 est une résine dans laquelle les unités en C5 représentent la plus grande quantité en masse, parmi toutes les unités composant ladite résine. Dit autrement, un monomère « majoritaire » ou un ensemble de monomères « majoritaires », est un monomère (ou un ensemble de monomères) qui représente la fraction massique la plus grande dans le polymère. Au contraire, un monomère « minoritaire » est un monomère qui ne représente pas la fraction molaire la plus grande dans le polymère.

[0016] Les composés 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.

[0017] Composition élastomère de flanc externe

[0018] Le pneumatique selon l'invention a pour caractéristique essentielle d'être pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins 15 à 70 pce d'élastomère isoprénique, 25 à 85 pce d'élastomère butadiénique, 10 à 100 pce de noir de carbone ; 0,5 à 10 pce d'une cire anti-ozone présentant une distribution de ses alcanes spécifique ; et un système de réticulation.

[0019] Elastomères

[0020] De façon usuelle, on utilise indifféremment dans le texte les termes « élastomère » et « caoutchouc » qui sont interchangeables.

[0021] Par élastomère ou caoutchouc « diénique », 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).

[0022] Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentielle-ment insaturés" ou "essentielle-ment saturés".

[0023] On entend en général par "essentielle-ment 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 mole). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentielle-ment insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0024] C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM peuvent être qualifiés d'élastomères diéniques "essentielle-ment saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

[0025] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique essentiellement insaturé, susceptible d'être utilisé dans les flancs externes conformes à l'invention:

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

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

[0026] Pour les besoins de l'invention, la composition du flanc externe comprend de 15 à 70 pce d'élastomère isoprénique, et de 25 à 85 pce d'élastomère butadiénique.

- [0027] Par élastomère isoprénique, on entend tous les élastomères majoritairement constitués de monomères isoprène. De préférence, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par les polymères d'isoprène, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges. Parmi les copolymères d'isoprène, on peut citer ceux comprenant à titre de co-monomère, minoritaire, le styrène (SIR), le butadiène (BIR) ou le styrène et le butadiène (SBIR).
- [0028] Conviennent par exemple tous les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre - 25°C et 50°C, conviennent également les copolymères de butadiène-isoprène ayant une teneur en isoprène comprise entre 50% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent au titre d'élastomère isoprénique ceux ayant une teneur en isoprène supérieure à la teneur en styrène et en butadiène, et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 50% et 60% en poids.
- [0029] Plus préférentiellement, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR) et leurs mélanges. De manière très préférée, l'élastomère isoprénique est du caoutchouc naturel.
- [0030] Parmi les polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.
- [0031] De préférence, le taux d'élastomère isoprénique est compris dans un domaine allant de 30 à 60 pce, de préférence de 35 à 50 pce.
- [0032] Par élastomère butadiénique, on entend tous les élastomères majoritairement constitués de monomères butadiène. De préférence, l'élastomère butadiénique est choisi dans le groupe constitué par les polymères de butadiène, les copolymères de butadiène et leurs mélanges. Parmi les copolymères de butadiène, on peut citer ceux comprenant à titre de co-monomère, minoritaire, le styrène (SBR), l'isoprène (BIR) ou le styrène et l'isoprène (SBIR).
- [0033] Conviennent tous les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%.
- [0034] Conviennent également tous les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une température de transition vitreuse, Tg, (mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et - 70°C et plus particulièrement entre - 10°C et - 60°C, 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 butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%,
- [0035] Conviennent également les copolymères de butadiène-isoprène ceux ayant une teneur

en isoprène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C.

- [0036] Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent au titre d'élastomère butadiénique notamment ceux ayant une teneur en butadiène supérieure à la teneur en styrène et en isoprène.
- [0037] Plus préférentiellement, l'élastomère butadiénique est choisi dans le groupe constitué par le polybutadiène (BR), les copolymères butadiène-styrène (SBR) et leurs mélanges. De manière très préférée, l'élastomère butadiénique est du polybutadiène.
- [0038] De préférence, le taux d'élastomère butadiénique est compris dans un domaine allant de 40 à 70 pce, de préférence de 50 à 65 pce.
- [0039] De manière préférée pour l'invention, les élastomères isopréniques et butadiéniques sont les seuls élastomères de la composition, ce qui signifie que la somme de leurs taux en pce, est de 100 pce.
- [0040] Alternativement, à titre complémentaire, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention peut comprendre d'autres élastomères, et ce à un taux préférentiellement inférieur ou égal à 30 pce, de préférence à un taux inférieur ou égal à 25 pce, 20 pce voire 15 pce.
- [0041] A ce titre, tout élastomère connu de l'homme de l'art et n'étant pas défini ci-dessus comme élastomère isoprénique ou butadiénique est utilisable.
- [0042] Noir de carbone et charges
- [0043] La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention comprend de 10 à 100 pce de noir de carbone.
- [0044] On peut utiliser tout type noir de carbone connu pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.
- [0045] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants de grade ASTM N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N550, N660, N683, N772), voire même N990.
- [0046] Dans le cas d'une utilisation de noirs de carbone avec un élastomère isoprénique, les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).
- [0047] De préférence pour l'invention, on peut utiliser un noir de carbone de haute surface spécifique. On entend ici par surface spécifique la surface spécifique BET mesurée selon la norme ASTM D6556-09 [méthode multipoints (5points)-gaz : azote- domaine de pression relative P/P0 : 0.05 à 0.30].
- [0048] Ainsi, pour les besoins de l'invention, dans la composition du flanc externe, 10 à 100

pce du noir de carbone, de préférence 10 à 45 pce présente une surface spécifique supérieure à 60m²/g, de préférence supérieure à 80m²/g. Plus préférentiellement, 10 à 100 pce du noir de carbone, de préférence 10 à 45 pce présente une surface spécifique supérieure à 90m²/g, de préférence supérieure à 110m²/g.

- [0049] De préférence dans la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention, la quantité totale de noir de carbone est comprise dans un domaine allant de 20 à 60 pce, de préférence de 25 à 55 pce.
- [0050] De préférence pour l'invention, le noir de carbone est la seule charge renforçante dans la composition du flanc externe du pneumatique, de préférence la seule charge.
- [0051] Alternativement et à titre complémentaire, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention peut comprendre une autre charge, éventuellement renforçante, de préférence à un taux total inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 15 pce.
- [0052] A ce titre conviennent les charges organiques autres que le noir de carbone, les charges inorganiques renforçantes ou encore les charges non-renforçantes.
- [0053] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.
- [0054] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO₂), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al₂O₃). 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. A titre 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 03/16837.
- [0055] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière 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, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.
- [0056] Comme charge non-renforçante, on peut citer celles choisies dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, le kaolin, la montmorillonite, le silicate d'aluminium, le silicate de magnésium et leurs mélanges.
- [0057] Cire anti-ozone

- [0058] La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention comprend de 0,5 à 10 pce d'une cire anti-ozone spécifique.
- [0059] Les cires anti-ozone sont bien connues de l'homme de l'art. Ces cires antiozonantes filmogènes peuvent être par exemple des cires paraffiniques, des cires microcristallines ou des mélanges de cires paraffiniques et micro-cristallines. Elles sont constituées d'un mélange d'alcane linéaires et d'alcane non linéaires (iso-alcane, cyclo-alcane, alcane ramifiés) issus du raffinage du pétrole ou de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone (Fisher Tropsch Process) comportant majoritairement des chaînes d'au moins 20 atomes de carbone.
- [0060] Pour les besoins de l'invention, la cire spécifique utilisée présente une distribution de ses alcane dans laquelle, parmi les alcane linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcane linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcane non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 50 % massique des alcane comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, et tels que la rapport de B sur A+B ($B/(A+B)$) est supérieur ou égal à 0,38.
- [0061] La détermination de la répartition des alcane est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-FID). L'exploitation du chromatogramme est réalisée selon la méthode EWF (European Wax Federation).
- [0062] De préférence, le taux A d'alcane linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcane non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 52 % massique des alcane comprenant de 18 à 52 atomes de carbone.
- [0063] De préférence également, le taux A d'alcane linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcane non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que la rapport de B sur A+B ($B/(A+B)$) est supérieur ou égal à 0,40, de préférence supérieur ou égal à 0,42.
- [0064] De préférence dans la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention, la quantité de cire anti-ozone est comprise dans un domaine allant de 0,7 à 5 pce, plus préférentiellement de 0,7 à 3 pce. Plus préférentiellement, la quantité de cire anti-ozone est comprise dans un domaine allant de 0,9 à 3 pce, de préférence, de 1,2 à 2,8 pce.
- [0065] Système de réticulation
- [0066] Le système de réticulation peut être un système de vulcanisation, il est préférentiellement à base de soufre (ou donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation viennent optionnellement s'ajouter, divers

accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus (préférentiellement pour 0,5 à 5,0 pce chacun) tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le soufre ou un donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce, par exemple entre 0,5 et 3,0 pce lorsque l'invention est appliquée à un flanc externe de pneumatique. Parmi les donneurs de soufre on peut citer par exemple les alkyl phénol disulfures (APDS) tel que par exemple le disulfure de para-tertiobutylphénol.

- [0067] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.
- [0068] Additifs divers
- [0069] La composition de flanc externe décrite précédemment peut comporter par ailleurs les divers additifs usuellement présents dans les flancs externes connus de l'homme du métier. On citera par exemple des agents de protection tels que antioxydants ou antiozonants, anti-UV, divers agents de mise en œuvre ou autres stabilisants, ou encore des promoteurs aptes à favoriser l'adhésion au reste de la structure de l'objet pneumatique.
- [0070] Plastifiants Résine et Huile
- [0071] Résine hydrocarbonée
- [0072] La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention peut en outre comprendre un résine hydrocarbonée, également appelée résine plastifiante.
- [0073] On rappelle ici que la dénomination "résine" est réservée dans la présente demande, par définition connue de l'homme du métier, à un composé qui est solide à température ambiante (23°C), par opposition à un composé plastifiant liquide tel qu'une huile d'extension ou huile plastifiante. A température ambiante (23°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 opposition notamment à des résines ou des caoutchoucs qui sont par nature solides.
- [0074] Les résines hydrocarbonées sont des polymères bien connus de l'homme du métier,

essentiellement à base de carbone et hydrogène, utilisables en particulier comme agents plastifiants dans des matrices polymériques. Elles ont été décrites par exemple dans l'ouvrage intitulé "Hydrocarbon Resins" de R. Mildenberg, M. Zander et G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9) dont le chapitre 5 est consacré à leurs applications, notamment en caoutchouterie pneumatique (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Elles peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aromatiques, aromatiques hydrogénées, du type aliphatique/aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole). Elles sont par définition miscibles (i.e., compatibles) aux taux utilisés avec les compositions de polymères auxquelles elles sont destinées, de manière à agir comme de véritables agents diluants. Leur Tg est de préférence supérieure à 0°C, notamment supérieure à 20°C (le plus souvent comprise entre 30°C et 120°C).

- [0075] De manière connue, ces résines hydrocarbonées peuvent être qualifiées aussi de résines thermoplastiques en ce sens qu'elles se ramollissent par chauffage et peuvent ainsi être moulées. Elles peuvent se définir également par un point ou température de ramollissement (en anglais, "softening point"), température à laquelle le produit, par exemple sous forme de poudre, s'agglutine. La température de ramollissement d'une résine hydrocarbonée est généralement supérieure d'environ 50 à 60°C à sa valeur de Tg.
- [0076] Les résines hydrocarbonées thermoplastiques peuvent être aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques. Elles peuvent être naturelles ou synthétiques, à base ou non de pétrole (si tel est le cas, connues aussi sous le nom de résines de pétrole).
- [0077] A titre de monomères aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'alpha-méthylstyrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène, tout monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est du styrène ou un monomère vinylaromatique issu d'une coupe C9 (ou plus généralement d'une coupe C8 à C10). De préférence, le monomère vinylaromatique est le monomère minoritaire, exprimé en fraction molaire, dans le copolymère considéré.
- [0078] Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la résine plastifiante hydrocarbonée est choisie dans le groupe constitué par les résines d'homopolymères ou copolymères de cyclopentadiène (en abrégé CPD) ou dicyclopentadiène (en abrégé DCPD), les résines d'homopolymères ou copolymères terpène, les résines d'homopolymères ou copolymères terpène phénol, les résines d'homopolymères ou co-

polymères de coupe C5, les résines d'homopolymères ou copolymères de coupe C9, les résines d'homopolymères et copolymères d'alpha-méthyl-styrène et les mélanges de ces résines. Le terme "terpène" regroupe ici de manière connue les monomères alpha-pinène, beta-pinène et limonène ; préférentiellement est utilisé un monomère limonène, composé se présentant de manière connue sous la forme de trois isomères possibles : le L-limonène (énantiomère lévogyre), le D-limonène (énantiomère dextrogyre), ou bien le dipentène, racémique des énantiomères dextrogyre et lévogyre. Parmi les résines plastifiantes hydrocarbonées ci-dessus, on citera notamment les résines d'homo- ou copolymères d'alphapinène, betapinène, dipentène ou polylimonène.

- [0079] De manière très préférentielle, la résine hydrocarbonée utilisée pour l'invention est majoritairement composée d'unités issues de monomères C5. A titre de monomères C5 on entend selon la présente invention et de manière conventionnelle pour l'homme du métier, les monomères issus de coupes pétrolières en C4 à C6. Conviennent par exemple les 1,3 pentadiènes, cis et trans, les pentènes, le cyclopentadiène, de cyclopentène, le pyperylene, l'isoprene etc. Cette résine dite C5, majoritairement composée d'unités issues de monomères C5, peut comprendre, en plus de ces unités, et à titre minoritaire, des unités aliphatiques, ou aromatiques ou encore du type aliphatique/ aromatique c'est-à-dire à base de monomères aliphatiques et/ou aromatiques, autres que C5.
- [0080] De préférence pour l'invention, le taux de résine hydrocarbonée est compris dans un domaine allant de 1 à 50 pce, préférentiellement de 5 à 30 pce.
- [0081] De préférence dans la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention, la quantité de résine hydrocarbonée est comprise dans un domaine allant de 7 à 25 pce, de préférence de 8 à 20 pce.
- [0082] De préférence pour l'invention, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention ne comprend pas d'autre résine que la résine C5 décrite ci-dessus.
- [0083] Huile plastifiante
- [0084] De préférence pour l'invention, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention ne comprend pas d'huile plastifiante ou en comprend moins de 25 pce.
- [0085] De préférence pour l'invention, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention ne comprend pas d'huile plastifiante.
- [0086] Alternativement, la composition peut comprendre une huile plastifiante. Dans ce cas, la quantité d'huile plastifiante est préférentiellement comprise dans un domaine allant de plus de 0 à 25 pce, de préférence de 3 à 15 pce.
- [0087] Toute huile plastifiante, parfois aussi appelée huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique connue pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis d'élastomères diéniques, 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 opposition notamment à des résines plastifiantes hydrocarbonées qui sont par nature solides à température ambiante.

- [0088] Conviennent 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 minérales, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters, les plastifiants phosphates, les plastifiants sulfonates et les mélanges de ces composés.
- [0089] Par exemple, on peut citer ceux qui contiennent entre 12 et 30 atomes de carbone, par exemple le trioctyle phosphate. A titre d'exemples de plastifiants esters non aqueux et non hydrosolubles, on peut citer notamment les composés choisis dans le groupe constitué par les trimellitates, les pyromellitates, les phtalates, les 1,2-cyclohexane dicarboxylates, les adipates, les azélaates, les sébacates, les triesters de glycérol et les mélanges de ces composés. Parmi les triesters ci-dessus, on peut citer notamment des triesters de glycérol, de préférence constitués majoritairement (pour plus de 50 %, plus préférentiellement pour plus de 80 % en poids) d'un acide gras insaturé en C18, c'est-à-dire choisi dans le groupe constitué par l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et les mélanges de ces acides. Plus préférentiellement, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle (cas par exemple d'huiles végétales de tournesol ou de colza), l'acide gras utilisé est constitué pour plus de 50% en poids, plus préférentiellement encore pour plus de 80% en poids d'acide oléique. De tels triesters (trioléates) à fort taux d'acide oléique sont bien connus, ils ont été décrits par exemple dans la demande WO 02/088238, à titre d'agents plastifiants dans des bandes de roulement pour pneumatiques.
- [0090] Préparation du flanc externe de l'invention
- [0091] Afin de préparer le flanc externe selon l'invention, on procède, de manière connue de l'homme de l'art, au mélange des élastomères avec les autres composants du flanc externe à savoir les charges, les plastifiants éventuels, la cire, ainsi que le système de réticulation et les éventuels autres ingrédients. L'homme du métier saura adapter l'ordre d'incorporation des ingrédients (en une fois ou en plusieurs étapes successives), la température et le temps de mélangeage.
- [0092] Ainsi par exemple, on procède pour les essais de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne, rempli à environ 70% (plus ou moins 5%) et dont la température initiale de cuve est comprise entre 40°C et 80°C, successivement les élastomères, les charges, les plastifiants éventuels, la cire ainsi que les éventuels 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

minutes, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C.

[0093] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le système de réticulation, par exemple du soufre et un accélérateur sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0094] Selon un autre mode de réalisation, tous les composants y compris le système de réticulation peuvent être introduits successivement dans le mélangeur interne tel que décrit ci-dessus. Dans ce cas le mélange doit se faire jusqu'à une température de « tombée » inférieure ou égale à 130°C, préférentiellement inférieure ou égale à 120°C et notamment inférieure ou égale à 110°C.

[0095] Dans certains modes de réalisation alternatifs, un ou plusieurs des élastomères (diénique et/ou thermoplastique) utilisés dans la composition peuvent être introduits sous forme de « masterbatch » ou prémélangés avec certains des composants de la composition.

[0096] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme de flancs externes de pneumatique.

[0097] Utilisation du flanc externe dans un bandage pneumatique

[0098] Le flanc externe précédemment décrit est particulièrement bien adapté à une utilisation comme produit fini ou semi-fini, en caoutchouc, tout particulièrement dans un bandage pneumatique pour véhicule automobile tel qu'un véhicule de type deux roues, tourisme ou industriel.

[0099] On comprendra aisément que, selon les domaines d'application spécifiques, les dimensions et les pressions en jeu, le mode de mise en œuvre de l'invention peuvent varier, le flanc externe comporte alors plusieurs modes d'utilisation préférentiels.

[0100] EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

[0101] Le flanc externe précédemment décrit est avantageusement utilisable dans les bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que les poids-lourd.

[0102] [fig.1]

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.

[0103] Ce bandage pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs externes 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7

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

- [0104] La paroi interne du bandage pneumatique 1 comporte une couche 10 étanche à l'air, par exemple d'épaisseur égale à environ 0,9 mm, du côté de la cavité interne 11 du bandage pneumatique 1.
- [0105] Le bandage pneumatique conforme à l'invention peut utiliser par exemple pour la composition de son flanc externe tel que défini ci-dessus, une composition conforme à la présente invention.
- [0106] Le pneumatique pourvu de son flanc externe tel que décrit ci-dessus est de préférence réalisé avant réticulation (ou cuisson). La réticulation est ensuite effectuée classiquement.
- [0107] Une variante de fabrication avantageuse, pour l'homme du métier des bandages pneumatiques, consistera par exemple au cours d'une première étape, à déposer à plat la couche étanche à l'air directement sur un tambour de confection, sous la forme d'une couche ("skim") d'épaisseur adaptée, avant de recouvrir cette dernière avec le reste de la structure du bandage pneumatique, selon des techniques de fabrication bien connues de l'homme du métier.
- [0108] Tests
- [0109] Les propriétés des compositions élastomères et de certains de leurs constituants sont caractérisées comme indiqué ci-après.
- [0110] Mesure de résistance à l'ozone
- [0111] La résistance à l'ozone des matériaux est mesurée selon la méthode suivante : après cuisson puis étuvage à 77 °C sous air pendant 28 jours, 10 éprouvettes sont mises sur un trapèze à différentes élongations allant de 10% à 100% par pas de 10% d'élongation. Les éprouvettes dites B15 sont issues d'une plaque MFTR (appelée Monsanto) dont les deux bourrelets situés aux extrémités servent au maintien de l'éprouvette. Les éprouvettes dites B15 ont les dimensions suivantes 78.5mm *15mm*1.5mm. Au bout de 192 heures d'exposition à une température de 38°C et à un taux d'ozone de 50pphm (parties pour cent millions), on note chaque faciès en fonction du nombre et de la profondeur des craquelures. Cette notation subjective va de 0 à 5 (0 : pas de craquelures ; 1 à 4 présence de craquelures de plus en plus importantes

et profondes ; 5 rupture de l'éprouvette). La moyenne des notations de toutes les déformations (plus la moyenne est faible, meilleure est la performance ozone) est retenue comme critère de classification.

[0112] Mesure de la performance Efflorescence

[0113] Après une opération de découpage des plaques de mélange cuit, les éprouvettes d'épaisseur 2,5mm sont étuvées à 70°C pendant 12h sous air. Elles sont ensuite étuvées à 40 °C sous air pendant 4 semaines. Après sortie de l'étuve et exposition à température ambiante pendant 15 min, un stimulus mécanique est appliqué de manière à révéler l'efflorescence de la cire. Dans le cas présent, le stimulus mécanique consiste en une opération de grattage de l'éprouvette avec une lame métallique. On évalue ensuite l'ampleur du phénomène d'efflorescence (coloration blanche de la surface) au moyen d'une échelle subjective de valeurs qui est représentative de l'aspect final des échantillons. Les valeurs de cette échelle subjective qui ont été respectivement obtenues pour les échantillons testés peuvent varier de 0 à 3, et correspondent à la « notation efflorescence ». Ces valeurs allant de 0 à 3 correspondent aux aspects suivants pour les échantillons:

0 – Pas d'efflorescence. La surface grattée reste noire

1 – Légère efflorescence.

2 – Efflorescence modérée.

3 - Efflorescence totale. La surface grattée est blanche.

[0114] Plus la valeur est faible, plus l'aspect de la performance en efflorescence est bonne, c'est-à-dire l'efflorescence faible.

[0115] Essais

[0116] Des compositions de flanc externe, contenant des élastomères usuels, des charges renforçantes et des cires correspondant aux témoins (T1 à T4 tableau 1) ont été préparées selon les méthodes connues de l'homme de l'art et similairement à la préparation des compositions de l'invention décrite plus haut. Ces compositions témoins ont été comparées à une composition (C1 du tableau 1) conforme à l'invention.

[0117] Le tableau 1 présente l'ensemble des compositions préparées. Les taux sont tous exprimés en pce.

[Tableaux1]

Compositions	C1	T1	T2	T3	T4
NR (1)	50	50	50	50	50
BR (2)	50	50	50	50	50
Noir de carbone (3)	50	50	50	50	50
Huile (4)	20	20	20	20	20
Cire A (5)	2,0	-	-	-	-
Cire B (6)	-	2,0	-	-	-
Cire C (7)	-	-	2,0	-	-
Cire D (8)	-	-	-	2,0	-
Cire E (9)	-	-	-	-	2,0
Antioxydant (10)	6	6	6	6	6
Acide stéarique	1	1	1	1	1
Oxyde de zinc	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Accélérateur (11)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Soufre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

[0118] Références du tableau 1 :

- (1) NR caoutchouc naturel
- (2) Butadiene Rubber Nd
- (3) Noir de carbone N683 (BET égale à 36m²/g ; COAN 85ml/100g)
- (4) Huile MES de la société Exxon Mobil
- (5) Cire A : Cire anti-ozone « Negozone 3457 » de la société H&R Group
- (6) Cire B : Cire anti-ozone « C32 » de la société Guerola
- (7) Cire C : Cire anti-ozone « Exp 1306 » de la société H&R Group
- (8) Cire D : Cire anti-ozone « H3841 » de la société Yanggu Huatai
- (9) Cire E : Cire anti-ozone « Varazon 6500 » de la société Sasol
- (10) 6PPD : N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-paraphénylènediamine
- (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide « Santocure CBS » de la société Solutia.

[0119] Les cires A, B, C, D et E utilisées dans les essais présentent les caractéristiques décrites au tableau 2 ci-dessous

[Tableaux2]

Cires	A	B	C	D	E
A [%]: C28-34 (linéaire)	29,6	42,0	32,3	29,9	34,3
B [%]: C29-35 (alcane non normaux)	22,8	18,0	17,1	18,0	4,2
A+B [%]	52,4	60,0	49,4	47,9	38,5
B/(A+B) [%]	0,44	0,30	0,35	0,38	0,11

[0120] Les compositions ont été testées selon les tests décrits précédemment de performance ozone et efflorescence.

[0121] Le tableau 3 présente l'ensemble des résultats des compositions testées.

[Tableaux3]

Performances	C1	T1	T2	T3	T4
Résistance Ozone	0,5	1,0	1,9	1,4	2,2
Efflorescence	1	3	2	1	1

[0122] Les résultats présentés au tableau 3 montrent que seule la composition C1, conforme à l'invention permet d'éviter l'efflorescence tout en présentant une très bonne résistance à l'ozone.

Revendications

- [Revendication 1] Pneumatique pourvu d'un flanc externe, ledit flanc externe comprenant au moins une composition à base d'au moins :
- 15 à 70 pce d'élastomère isoprénique,
 - 25 à 85 pce d'élastomère butadiénique,
 - 10 à 100 pce de noir de carbone,
 - 0,5 à 10 pce d'une cire anti-ozone présentant une distribution de ses alcanes dans laquelle, parmi les alcanes linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcanes linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcanes non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 50% massique des alcanes comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, et tels que la rapport de B sur A+B est supérieur ou égal à 0,38,
 - un système de réticulation.
- [Revendication 2] Pneumatique selon la revendication 1, dans lequel le taux d'élastomère isoprénique est compris dans un domaine allant de 30 à 60 pce, de préférence de 35 à 50 pce.
- [Revendication 3] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le taux d'élastomère butadiénique est compris dans un domaine allant de 40 à 70 pce, de préférence de 50 à 65 pce.
- [Revendication 4] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la quantité totale de noir de carbone est comprise dans un domaine allant de 20 à 60 pce, de préférence de 25 à 55 pce.
- [Revendication 5] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la cire antiozone présente une distribution de ses alcanes dans laquelle, parmi les alcanes linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcanes linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B d'alcanes non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que leur somme A+B est supérieure à 52% massique des alcanes comprenant de 18 à 52 atomes de carbone.
- [Revendication 6] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la cire antiozone présente une distribution de ses alcanes dans laquelle, parmi les alcanes linéaires et non linéaires comprenant de 18 à 52 atomes de carbone, le taux A d'alcanes linéaires comportant de 28 à 34 atomes de carbone, exprimé en % massique, et le taux B

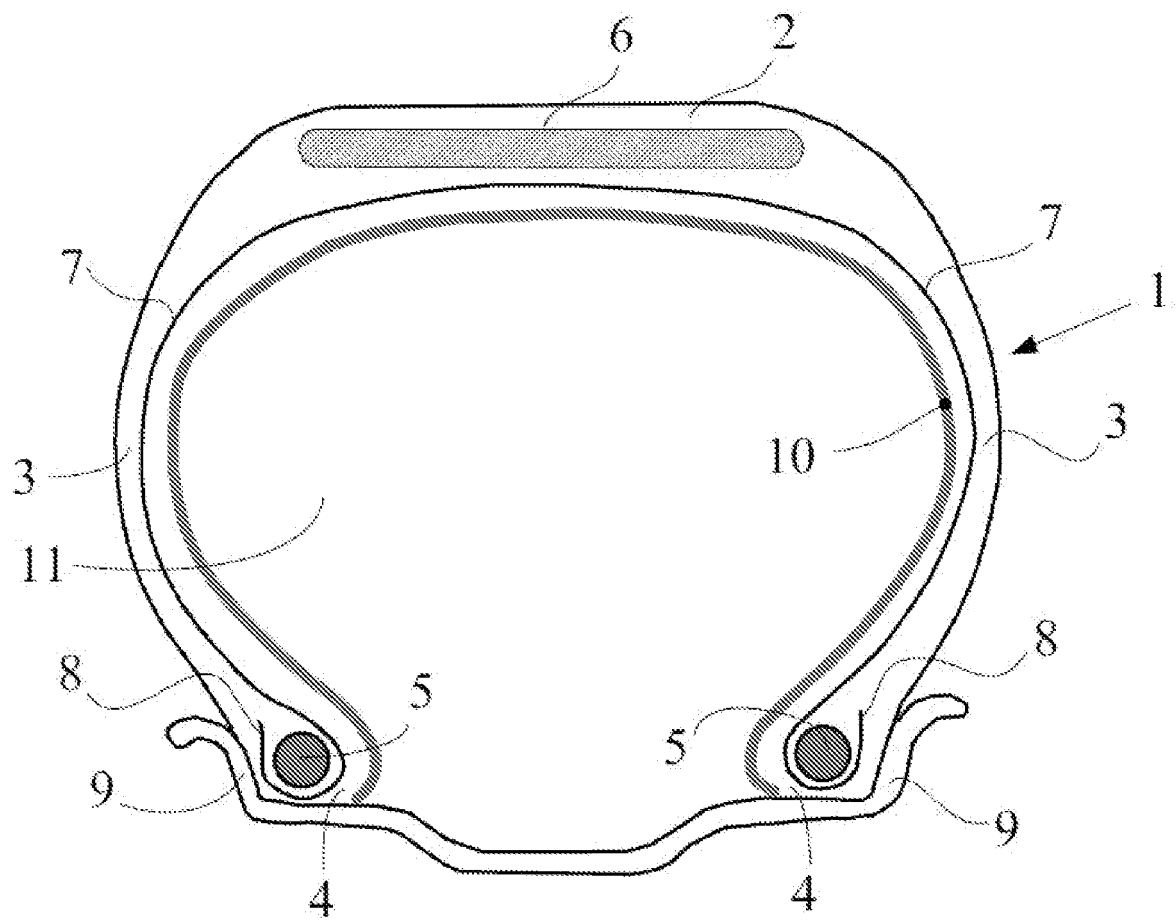
d'alcane non linéaires comportant de 29 à 35 atomes de carbone, exprimé en % massique, sont tels que le rapport de B sur A+B est supérieur ou égal à 0,40 ; de préférence supérieur à 0,42.

[Revendication 7] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la quantité de cire anti-ozone est comprise dans un domaine allant de 0,7 à 5 pce, plus préférentiellement de 0,7 à 3 pce.

[Revendication 8] Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel la quantité de cire anti-ozone est comprise dans un domaine allant de 0,9 à 3 pce, plus préférentiellement de 1,2 à 2,8 pce.

[Revendication 9] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition du flanc externe comprend en outre une résine hydrocarbonée.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 863243
 FR 1900918

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	US 2016/108212 A1 (BUSCH VERENA [DE] ET AL) 21 avril 2016 (2016-04-21) * table 1, composition I1 * * revendications * -----	1-9	C08L7/00 C08L9/00 C08L91/00 C08K3/04 C08K3/06 C08K5/47 B60C1/00 B60C13/00
A	FR 3 060 586 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 22 juin 2018 (2018-06-22) * tableau 1 * -----	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L B60C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juillet 2019		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1900918 FA 863243**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-07-2019**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016108212 A1	21-04-2016	CN 105358335 A	24-02-2016
		EP 2821247 A1	07-01-2015
		ES 2563301 T3	14-03-2016
		JP 6110026 B2	05-04-2017
		JP 2016522294 A	28-07-2016
		US 2016108212 A1	21-04-2016
		WO 2015000631 A1	08-01-2015

FR 3060586 A1	22-06-2018	FR 3060586 A1	22-06-2018
		WO 2018115715 A1	28-06-2018
