

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128329 A1

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2020 (25.06.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

B60C 1/00 (2006.01) *C08L 91/06* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/053153

(22) Date de dépôt international :

18 décembre 2019 (18.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1873932 21 décembre 2018 (21.12.2018) FR
1900917 31 janvier 2019 (31.01.2019) FR

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

(72) Inventeurs : **HELLOT, Fabien** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). **MAYER, Sylvain** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(74) Mandataire : **SIDHU, Alban** ; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, Service juridique - PI, CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

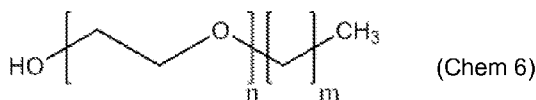
(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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))

(54) Title: TYRE PROVIDED WITH AN OUTER SIDEWALL, THE COMPOSITION OF WHICH COMPRISES A DERIVATIVE OF POLYETHYLENE OXIDE

(54) Titre : PNEUMATIQUE POURVU D'UN FLANC EXTERNE DONT LA COMPOSITION COMPREND UN DÉRIVÉ DE POLYOXYDE D'ÉTHYLÈNE



(57) Abstract: The invention relates to a tyre provided with an outer sidewall, said outer sidewall comprising at least one composition based on at least 15 to 70 phr of isoprene elastomer, 25 to 85 phr of butadiene elastomer, 10 to 100 phr of carbon black, 0.75 to 2.7 phr of a derivative of polyethylene oxide of general formula (Chem 1) below in which n is a number within a range from 20 to 25 and m is a number in a range from 13 to 17, 0.5 to 10 phr of anti-ozone wax, and a crosslinking system. (Chem 6)

(57) Abrégé: 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, 0,75 à 2,7 pce de dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) ci-dessous, dans lequel n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 25, et m est un nombre compris dans un domaine allant de 13 à 17, 0,5 à 10 pce de cire anti-ozone et un système de réticulation. (Chem 6)



WO 2020/128329 A1

Pneumatique pourvu d'un flanc externe dont la composition comprend un dérivé de polyoxyde d'éthylène

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.

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.

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.

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. 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. Afin de réduire l'efflorescence, une solution connue consiste à ajouter des polyols, tels que des polypropylène glycols ou des polyéthylène glycols fonctionnalisés. Toutefois, de tels additifs tendent à migrer excessivement lors du stockage et de

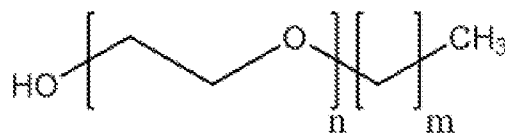
l'usage du pneumatique, de telle sorte que la surface devient collante et grasse au toucher.

Le document EP1097966 A1 décrit l'utilisation de certains dérivés de polyoxydes d'éthylène, comprenant de 2 à 15 motifs polyoxyde d'éthylène, pour améliorer les phénomènes de coloration. Cependant, les solutions proposées dans ce document peuvent encore être améliorées, et en particulier pour permettre l'utilisation d'une plus grande quantité de cire dans les compositions et donc une meilleure protection aux attaques de l'ozone sur les pneumatiques.

Dans ce contexte, une solution apportée par les demanderesse 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 comme explicité ci-après.

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 ; 0,75 à 2,7 pce de dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) ci-dessous, dans lequel n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 25, et m est un nombre compris dans un domaine allant de 13 à 17 ; 0,5 à 10 pce de cire anti-ozone, et un système de réticulation.

(Chem 1)



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.

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.

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 composition, 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.

- 5 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.

10 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).

15 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
20 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.

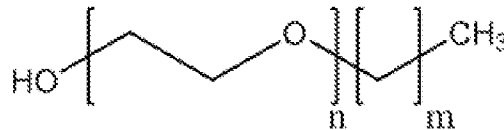
30 Lorsqu'on fait référence à une unité (ou monomère) « majoritaire » au sein d'un même composé (ou polymère), on entend au sens de la présente invention, que cette unité (ou monomère) est majoritaire parmi les unités (ou monomères) formant le composé (ou polymère), c'est-à-dire que c'est celle qui représente 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
35 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.

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.

Composition élastomère de flanc externe

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 ; 0,75 à 2,7 pce de dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) ci-dessous, dans lequel n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 25, et m est un nombre compris dans un domaine allant de 13 à 17 ; 0,5 à 10 pce de cire anti-ozone, et un système de réticulation.

[Chem 2]



Elastomères

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

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).

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

C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que certains caoutchoucs butyl ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfin type EPDM peuvent être qualifiés

d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15% en mole).

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.

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.

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).

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.

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.

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%.

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.

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).

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%.

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%,

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. 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.

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.

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.

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.

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.

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.

Noir de carbone et charges

La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention comprend de 10 à 100 pce de noir de carbone.

On peut utiliser tout type noir de carbone connu pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

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.

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).

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].

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.

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.

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. 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.

A ce titre conviennent les charges organiques autres que le noir de carbone, les charges inorganiques renforçantes ou encore les charges non-renforçantes.

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.

5

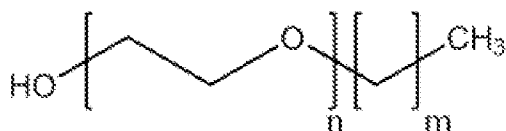
Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO₂), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al₂O₃). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée
10 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
15 "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 charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel
20 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.

Comme charge non-renforçante, on peut citer celles choisies dans le groupe
25 constitué par le carbonate de calcium, le kaolin, la montmorillonite, le silicate d'aluminium, le silicate de magnésium et leurs mélanges.

Dérivé de polyoxyde d'éthylène

30 La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention comprend de 0,75 à 2,7 pce de dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) ci-dessous, dans lequel n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 25, et m est un nombre compris dans un domaine allant de 13 à 17.
(Chem 3)



35

De préférence dans le dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1), n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 23, plus préférentiellement, n est égal à 20.

40

De préférence dans le dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1), m est égal à 15.

5 La masse moléculaire moyenne en masse (Mw) du dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) est de préférence comprise dans un domaine allant de 1080 g/mol à 1412 g/mol, de préférence de 1080 g/mol à 1200 g/mol.

10 En effet, les demanderesses ont trouvé qu'une telle quantité d'un tel dérivé de polyoxyde d'éthylène permettait aux compositions de flanc de pneumatique de présenter un excellent équilibre des performances de résistance à l'ozone, sans dégradation esthétique ni au toucher, de la composition après cuisson. En comparaison, d'autres dérivés de polyoxyde d'éthylène s'avèrent moins efficaces, voire inefficaces.

15 Les dérivés de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) sont des tensio-actifs. La solubilité de tout agent tensio-actif est caractérisée par sa balance hydrophile-lipophile (HLB). La phase dans laquelle l'émulsifiant sera le plus soluble formera la phase continue de l'émulsion. Un émulsifiant soluble dans l'eau stabilisera une émulsion huile dans eau et inversement. Les valeurs de la HLB s'échelonnent
20 entre 1 et 20 et, plus la valeur HLB est élevée plus l'émulsifiant est hydrophile. De préférence pour l'invention, on choisira un dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) dont la valeur de HLB est supérieure à 14, de préférence comprise dans un domaine allant de 14 à 20 et plus préférentiellement entre 15 et 17.

25 De tels composés sont disponibles dans le commerce tels que le polyoxyéthylène (23) lauryl éther (« Brij 35 » ou « Brij L23 »; HLB = 16,9), cereareth-20 (« Brij CS 20 » ou « Brij C20 », HLB = 15,7), le polyoxyéthylène (25) cetareth-25 (« Brij CS25 », HLB = 16,2), le polyoxyéthylène (20) d'alcools en C13-15 (« Synperonic A20 », HLB = 16,2), le polyoxyéthylène (20) stearyl (« Brij S20 », HLB = 15,3).
30

Cire anti-ozone

35 La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention comprend de 0,5 à 10 pce de cire anti-ozone.

40 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'alcanes linéaires et d'alcanes non linéaires (iso-alcanes, cyclo-alcanes, alcanes 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.

Toutes les cires antiozonantes connues de l'homme du métier peuvent être utilisées, y compris les cires naturelles comme par exemple la cire de Candelilla ou la cire de Carnauba. Ces cires peuvent par ailleurs être utilisées en coupages.

On peut citer les cires commerciales « Varazon 4959 » ou « Varazon 6500 » ou encore « Varazon 6810 » de la société Sasol, « Ozoace 0355 » de la société Nippon Seiro, « Negozone 9343 » de la société H&R, « H3841 » de la société Yanggu Huatai.

De préférence, la cire anti-ozone contient de 50 % à 75 % d'alcane linéaires comportant 30 atomes de carbone à 38 atomes de carbone rapporté à la quantité totale d'alcane linéaires.

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.

Système de réticulation

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.

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.

Additifs divers

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.

10 Plastifiants Résine et Huile

La composition du flanc externe du pneumatique de l'invention peut en outre comprendre un résine hydrocarbonée, également appelée résine plastifiante.

15 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.

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).

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.

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).

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 vinylnaphtalène, 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.

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 copolymères 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.

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.

5 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.

10 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.

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.

Huile plastifiante

15 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.

20 De préférence pour l'invention, la composition du flanc externe du pneumatique de l'invention ne comprend pas d'huile plastifiante.

25 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.

30 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.

35 Conviennent particulièrement les huiles plastifiantes choisies dans le groupe constitué par les huiles naphéniques (à basse ou haute viscosité, notamment hydrogénées ou non), les huiles paraffiniques, les huiles MES (Medium Extracted Solvates), les huiles 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.

40 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 linolénique 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.

Préparation du flanc externe de l'invention

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.

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.

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).

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.

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.

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.

Utilisation du flanc externe dans un bandage pneumatique

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.

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.

EXEMPLES DE RÉALISATION DE L'INVENTION

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.

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

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

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

- 5 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.

10 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.

15 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.

20 Tests

Les propriétés des compositions élastomères et de certains de leurs constituants sont caractérisées comme indiqué ci-après.

25 Mesure de résistance à l'ozone

La résistance à l'ozone des matériaux est mesurée selon la méthode suivante : après cuisson, 10 éprouvettes sont mises sur un trapèze à différentes elongations allant de 10% à 100% par pas de 10% d'elongation. Les éprouvettes dites B15 sont
30 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
35 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.

40

Mesure de la performance Efflorescence

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
- 5 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
- 10 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.
- 15 Plus la valeur est faible, plus l'aspect de la performance en efflorescence est bonne, c'est-à-dire l'efflorescence faible.

Evaluation de la sensation au toucher

- 20 La sensation au toucher est évaluée au moyen d'une échelle de valeurs qui est représentative de l'aspect final des échantillons à l'issue du test précédent. Les valeurs de cette échelle qui ont été respectivement obtenues pour les échantillons testés peuvent varier de 0 à 3. Ces valeurs allant de 0 à 3 correspondent aux aspects suivants pour les échantillons:
- 25 0 : La surface est non collante et non grasse
- 1 : La surface est légèrement grasse
 - 2 : La surface est grasse et collante
 - 3 : La surface est excessivement grasse et collante : l'aspect est rédhibitoire
- Plus la valeur est faible, plus la sensation au toucher est bonne.

30

Essais

- Des compositions de flanc externe, contenant des élastomères usuels, des charges renforçantes et des additifs correspondant aux témoins (T1 à T11 tableau 1) ont été
- 35 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 des compositions (C1 et C2 du tableau 1) conformes à l'invention.
- 40 Le tableau 1 présente l'ensemble des compositions préparées. Les taux sont tous exprimés en pce.

Tableau 4

Composition	T1	T2	C1	C2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
NR (1)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
BR (2)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Noir de carbone (3)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Huile (4)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Cire anti-ozone (5)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Produit 1 (6)	-	0,5	1,0	2,5	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Produit 2 (7)	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Produit 3 (8)	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Produit 4 (9)	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Produit 5 (10)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Produit 6 (11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0			
Produit 7 (12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0	-
Produit 8 (13)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
Antioxydant (14)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Acide stéarique	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Oxyde de zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Accélérateur (15)	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Soufre	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

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 antiozone « Varazon 4959 » de la société SASOL
- (6) Produit 1 : Polyoxyéthylène 20 cetyler « Brij C20 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 15,7 et la masse molaire de 1124g/mol
- (7) Produit 2 : Polyoxyéthylène 10 cetyler « Brij C10 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 12,9 et la masse molaire de 683 g/mol
- (8) Produit 3 : Polyoxyéthylène 2 cetyler « Brij C2 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 5,3 et la masse molaire de 330 g/mol
- (9) Produit 4 : Polyoxyéthylène (9) d'alcools en C13-C15 « Synperonic A9 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 12,5 et la masse molaire moyenne sensiblement égale à 610 g/mol
- (10) Produit 5 : Polyoxyéthylène (11) d'alcools en C13-C15 « Synperonic A11 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 13,9 et la masse molaire moyenne sensiblement égale à 698 g/mol

- (11) Produit 6 : Polyoxyéthylène (40) monostéarate « Myrj S40 » de la société CRODA dont la valeur de HLB est de 16,9 et la masse molaire de 2044 g/mol
- (12) Produit 7 : Polyalphaoléfine « Vybar 103 », de la société Baker Hughes
- (13) Produit 8 : PEG-600 « Pluriol E 600 » de la société BASF
- 5 (14) 6PPD : N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-paraphénylènediamine
- (15) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide « Santocure CBS » de la société Solutia.

10 Les compositions ont été testées selon les tests décrits précédemment de performance ozone, efflorescence et toucher.

Le tableau 2 présente l'ensemble des résultats des compositions testées. nm* indique des valeurs non mesurées.

15 Tableau 2

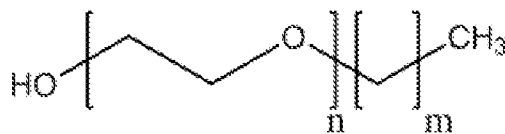
Performance	T1	T2	C1	C2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11
Ozone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	nm*	nm*	nm*	nm*	nm*	nm*	4,8	0,0
Efflorescence	3	3	1	0	0	2	3	3	3	3	2	0	2
Toucher	0	0	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0

Les résultats présentés au tableau 2 montrent que seules les compositions C1 et C2, conformes à l'invention permettent d'éviter l'efflorescence et la pénalisation du toucher, tout en présentant une très bonne résistance à l'ozone.

Revendications

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,
- 0,75 à 2,7 pce de dérivé de polyoxyde d'éthylène de formule générale (Chem1) ci-dessous,



(Chem 5)

dans lequel n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 25, et m est un nombre compris dans un domaine allant de 13 à 17,

- 0,5 à 10 pce de cire anti-ozone
- un système de réticulation.

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.

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.

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.

5. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le dérivé de polyoxyde d'éthylène présente une masse moléculaire moyenne Mn comprise dans un domaine allant de 1080 g/mol à 1412 g/mol, de préférence de 1080 g/mol à 1200 g/mol.

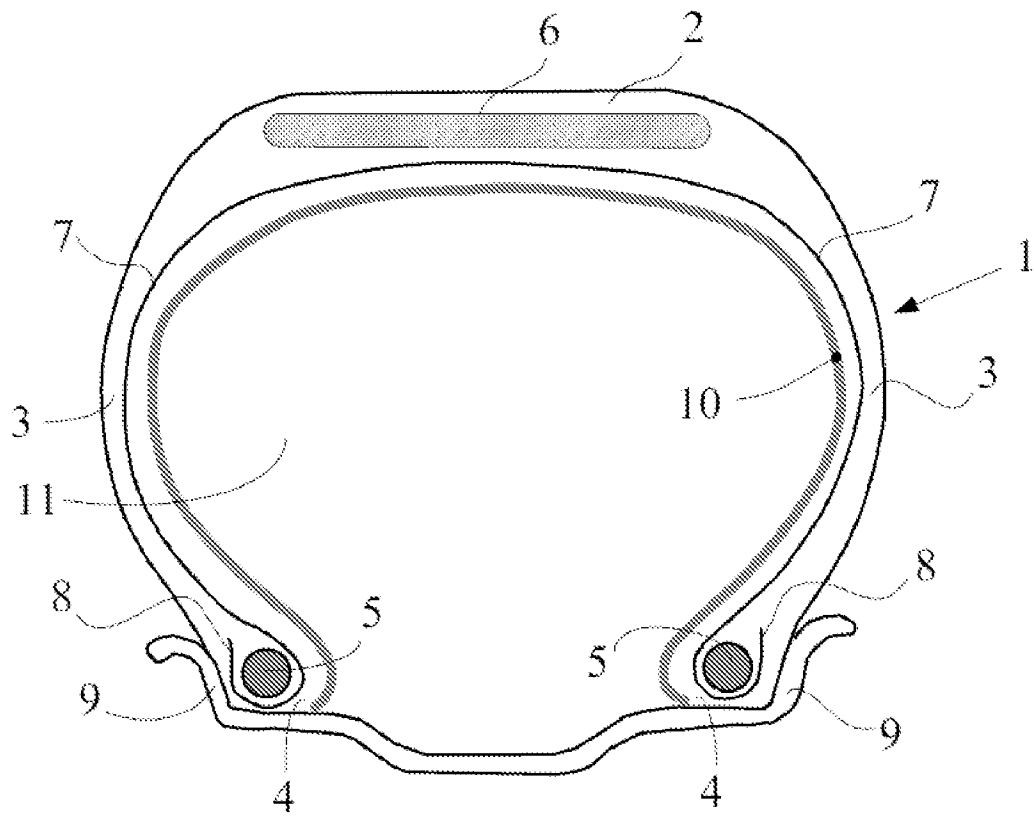
6. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le dérivé de polyoxyde d'éthylène est tel que n est un nombre compris dans un domaine allant de 20 à 23, plus préférentiellement, n est égal à 20.

7. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le dérivé de polyoxyde d'éthylène est tel que m est égal à 15.

8. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la cire anti-ozone contient de 50 % à 75 % d'alcane linéaires comportant 30 atomes de carbone à 38 atomes de carbone rapporté à la quantité totale d'alcane linéaires.

9. 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.
- 5 10. Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition du flanc externe comprend en outre une résine hydrocarbonée.

[Fig 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053153**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B60C 1/00(2006.01)i; **C08L 7/00**(2006.01)i; **C08L 9/00**(2006.01)i; **C08L 91/06**(2006.01)i; **C08L 71/02**(2006.01)i;
C08K 3/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B60C; C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014141618 A (BRIDGESTONE CORP) 07 August 2014 (2014-08-07) example 4; table 1 paragraph [0030] figure 1	1-6,8-10 7
X A	EP 3196233 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 26 July 2017 (2017-07-26) comparative example 27; examples 61,63 paragraphs [0001], [0009], [0168], [0339]	1-6,8-10 7
A	EP 3214122 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 06 September 2017 (2017-09-06) example 9 paragraphs [0005], [0010]	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 March 2020

Date of mailing of the international search report

23 March 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Baekelmans, Didier

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053153

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014141618	A	07 August 2014	JP	6325191	B2	16 May 2018
				JP	2014141618	A	07 August 2014
EP	3196233	A1	26 July 2017	CN	107108908	A	29 August 2017
				EP	3196233	A1	26 July 2017
				US	2017225512	A1	10 August 2017
				WO	2016072499	A1	12 May 2016
EP	3214122	A1	06 September 2017	CN	107001706	A	01 August 2017
				EP	3214122	A1	06 September 2017
				JP	WO2016084569	A1	07 September 2017
				US	2017306130	A1	26 October 2017
				WO	2016084569	A1	02 June 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053153

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L9/00 C08L91/06 C08L71/02 C08K3/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	JP 2014 141618 A (BRIDGESTONE CORP) 7 août 2014 (2014-08-07) exemple 4; tableau 1 alinéa [0030] figure 1 -----	1-6,8-10 7
X A	EP 3 196 233 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 26 juillet 2017 (2017-07-26) exemple comparatif 27; exemples 61,63 alinéas [0001], [0009], [0168], [0339] -----	1-6,8-10 7
A	EP 3 214 122 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 6 septembre 2017 (2017-09-06) exemple 9 alinéas [0005], [0010] -----	1-10
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 mars 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2020
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Baekelmans, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053153

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2014141618 A	07-08-2014	JP 6325191 B2 JP 2014141618 A	16-05-2018 07-08-2014
EP 3196233 A1	26-07-2017	CN 107108908 A EP 3196233 A1 US 2017225512 A1 WO 2016072499 A1	29-08-2017 26-07-2017 10-08-2017 12-05-2016
EP 3214122 A1	06-09-2017	CN 107001706 A EP 3214122 A1 JP WO2016084569 A1 US 2017306130 A1 WO 2016084569 A1	01-08-2017 06-09-2017 07-09-2017 26-10-2017 02-06-2016