

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 03.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.24 Bulletin 24/45.

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 ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 Inventeur(s) : MUHLHOFF OLIVIER, RIOU ANNE et
MAYER SYLVAIN.

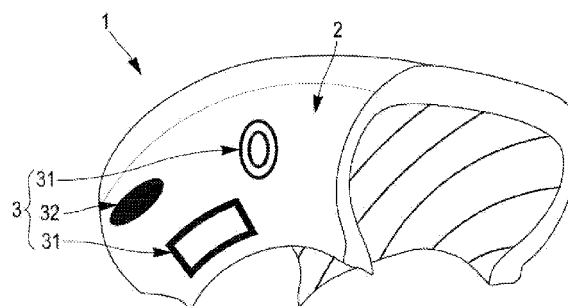
73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

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

54 Pneumatique comprenant un flanc avec au moins un élément de flanc à fort contraste.

57 La présente invention a pour objet un pneumatique (1)
pour un véhicule, comprenant au moins un flanc (2), avec au
moins un élément de flanc à fort contraste (3) constitué par
une texture comprenant des protubérances (4, 5), en relief
par rapport à une surface de flanc (21), en contact avec l'air
atmosphérique, et/ou des cavités (6), en creux par rapport à
la surface de flanc (21). L'invention décrit une composition
de caoutchouc du flanc (2) présentant un bon compromis
entre la réduction de l'efflorescence et la résistance à l'atta-
que par l'ozone. Selon l'invention, la matrice élastomère
comprend un élastomère isoprénique à un taux au moins
égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce et un élastomère bu-
tadiénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal
à 65 pce, le taux de charge renforçante est au moins égal à
5 pce et au plus égal à 70 pce, le taux de cire anti-ozone est
au moins égal à de 1 pce et au plus égal à 3 pce et le taux
de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 2 pce et au
plus égal à 30 pce.

Figure pour l'abrégié: Fig.1



Description

Titre de l'invention : Pneumatique comprenant un flanc avec au moins un élément de flanc à fort contraste

- [0001] La présente invention concerne un pneumatique pour un véhicule, comprenant un flanc avec au moins un élément de flanc à fort contraste.
- [0002] Un pneumatique comprend deux flancs, un flanc étant la portion de pneumatique reliant une extrémité de la bande de roulement, destinée à entrer en contact avec un sol, à un bourrelet, destiné à être monté sur une jante.
- [0003] Dans ce qui suit, la surface externe d'un flanc, en contact avec l'air atmosphérique, est désignée, plus simplement, par le terme « surface de flanc ». Une surface de flanc comprend généralement au moins un élément graphique et/ou, éventuellement, un élément esthétique. Un élément graphique, usuellement nommé marquage et comprenant des lettres, des nombres ou des symboles, est généralement destiné à communiquer des informations techniques, commerciales ou légales.
- [0004] Par définition, un élément de flanc à fort contraste désigne un élément de surface de flanc, constitué par une texture spécifique différente de celle de la surface de flanc le plus souvent lisse. Cette texture confère audit élément de flanc à fort contraste un aspect plus sombre que celui de toute portion de surface flanc adjacente audit élément de flanc à fort contraste, de telle sorte que cet élément de flanc à fort contraste peut être visuellement distingué de toute portion de surface flanc adjacente. Un élément de flanc à fort contraste peut avoir pour objet soit un élément graphique ou un élément esthétique, soit une portion de surface de flanc entourant ledit élément graphique ou esthétique, ce qui rend ledit élément graphique ou esthétique particulièrement visible sur la surface de flanc.
- [0005] Ainsi, que ce soit pour la mise en valeur des éléments graphiques ou des éléments esthétiques de surface de flanc, il existe une préoccupation constante des concepteurs de pneumatique de réaliser des éléments de flanc à fort contraste.
- [0006] Il est connu de réaliser la texture de ces éléments de flanc à fort contraste, soit à l'aide de protubérances en relief par rapport à la surface du flanc, soit à l'aide de cavités en creux par rapport à la surface du flanc, soit à l'aide d'une combinaison de protubérances et de cavités. Cette texture est constituée par un matériau caoutchoutique, appelé également composition de caoutchouc ou composition élastomérique, identique à celui de la portion de flanc en contact avec l'air atmosphérique, puisque cette texture vient de matière avec le flanc.
- [0007] Des éléments de flanc à fort contraste constitués par une texture comprenant des protubérances en forme de brins ou de lames ont été décrits dans les documents WO

2007045425 A1, WO 2011036061 A1 et WO 2014202731 A1. Des éléments de flanc à fort contraste constitués par une texture comprenant des cavités en creux par rapport à la surface de flanc ont été décrits dans le document WO 2014040967 A1.

- [0008] La texture d'un élément de flanc à fort contraste est le plus souvent réalisée par moulage lors de la cuisson du pneumatique. L'élément de moule correspondant, destiné à réaliser la texture de l'élément de flanc à fort contraste, est réalisé, à titre d'exemples non exhaustifs, par usinage ou par gravure par laser. La texture d'un élément de flanc à fort contraste peut également être réalisée, directement sur la surface de flanc du pneumatique après cuisson, par exemple par gravure par laser. La texture est par conséquent constituée par le même matériau que celui du reste du flanc.
- [0009] La texture des éléments de flanc à fort contraste, comprenant des protubérances en forme de brins ou de lames, permet d'absorber une grande partie des rayons lumineux incidents, après une ou plusieurs réflexions successives sur les parois des protubérances. Ceci permet de donner à la texture un aspect plus noir et, par conséquent, d'améliorer son contraste et donc sa visibilité par rapport à toute portion adjacente de surface de flanc. D'autre part cette texture particulière permet d'obtenir un toucher agréable sur la surface de flanc, de type « velours ». Enfin, la texture utilisée a un effet déperlant et légèrement hydrophobe. Dans un mode de réalisation particulier, la texture peut être positionnée sur une surface en retrait par rapport à la surface de flanc, de telle sorte qu'elle est incrustée dans le flanc, ce qui présente l'avantage de la protéger, par exemple, contre l'usure provoquée par un râpage de la surface de flanc contre un trottoir.
- [0010] De façon analogue, la texture des éléments de flanc à fort contraste, comprenant des cavités en creux par rapport à la surface de flanc, permet d'absorber une grande partie des rayons lumineux incidents, après une ou plusieurs réflexions successives sur les parois des cavités. Cette texture spécifique présente l'avantage d'être en retrait par rapport à la surface de flanc, ce qui permet d'assurer la pérennité de ladite texture en la protégeant contre l'usure provoquée par un râpage de la surface de flanc contre un trottoir. Elle présente également l'avantage de ne pas perturber l'écoulement aérodynamique de l'air, au voisinage de la surface de flanc, lors du roulage du pneumatique.
- [0011] Il a été constaté sur les surfaces de flanc de pneumatique, comprenant des éléments de flanc à fort contraste, une évolution au cours du temps du contraste entre les éléments de flanc à fort contraste et toute portion de surface de flanc adjacente.
- [0012] L'évolution du contraste, au cours du temps, résulte à la fois de l'évolution de la texture et de celle de l'aspect visuel de la surface de flanc.
- [0013] L'évolution de la texture peut résulter de son encrassement, de son abrasion au moins partielle ou du vieillissement de son matériau constitutif.

- [0014] L'évolution de l'aspect visuel de la surface de flanc se traduit typiquement par une évolution, au moins locale, de sa coloration (bleuissement, évolution vers une couleur marron sombre, apparition de taches blanchâtres), une évolution de sa luminosité (aspect plus terne) ou l'apparition de griffures ou craquelures de surface.
- [0015] Plus globalement, le vieillissement de la surface de flanc est lié à la nature élastomérique de son matériau. De façon connue, les compositions de caoutchouc usuelles comprennent des élastomères diéniques, naturels ou synthétiques, dont les chaînes moléculaires possèdent des doubles liaisons carbone-carbone. Ces doubles liaisons sont chimiquement plus réactives qu'une liaison carbone-carbone simple et sont donc susceptibles de se détériorer plus ou moins rapidement après une exposition prolongée à l'atmosphère, en raison de mécanismes connus d'oxydation et d'ozonolyse. L'action de l'ozone favorise l'apparition de craquelures à la surface du flanc. Ces mécanismes de dégradation sont en outre accélérés par l'action de la chaleur (thermo-oxydation) ou par celle de la lumière (photo-oxydation).
- [0016] Pour pallier la dégradation chimique de la composition de caoutchouc par l'ozone, il est connu d'utiliser des agents anti-ozone, tels que, par exemple, des cires anti-ozone. Ces cires anti-ozone apportent une protection en statique par la formation d'un revêtement protecteur en surface. Cependant ces cires anti-ozone se caractérisent par leur aptitude à migrer jusqu'à la surface de flanc et à se cristalliser, ce qui modifie l'aspect visuel de la surface de flanc, en entraînant l'apparition de taches ou en donnant au flanc un aspect terne et gris, ou encore en provoquant une coloration plus claire du flanc. On appelle ce phénomène « efflorescence » (« blooming », en anglais). Ce phénomène provoque ainsi une coloration non homogène et rend la surface de flanc, initialement noire et brillante, grise et terne.
- [0017] Ainsi une coloration non homogène de la surface de flanc diminue l'effet de contraste de l'élément à fort contraste et altère l'aspect visuel et esthétique du flanc.
- [0018] Il s'avère donc nécessaire, pour obtenir un élément de flanc à fort contraste pérenne pendant la vie du pneumatique, de pouvoir réduire, voire supprimer, l'altération de la couleur et/ou de la brillance de la surface de flanc du pneumatique, tout en lui conférant une bonne capacité de résister aux attaques d'ozone initiatrices de craquelures en surface de flanc.
- [0019] Augmenter la pérennité du contraste est en effet un enjeu commercial important pour un fabricant de pneumatiques. Ainsi, par exemple, lorsqu'un utilisateur remplace uniquement les pneumatiques montés à l'avant de son véhicule, il peut éventuellement constater un écart significatif entre le contraste observé sur les pneumatiques neufs montés à l'avant du véhicule et celui observé sur les pneumatiques usagés montés à l'arrière du véhicule. Cet écart de contraste, entre les pneumatiques avant et arrière, peut être jugé inacceptable par l'utilisateur, surtout lorsque son véhicule est un

véhicule de sport ou de prestige.

[0020] Les inventeurs se sont donc donnés pour objectif, pour un pneumatique comprenant un flanc avec au moins élément de flanc à fort contraste, d'augmenter la pérennité dans le temps du contraste entre ledit élément de flanc à fort contraste et la portion de surface du flanc adjacente, à l'aide d'une composition de caoutchouc adaptée du flanc, en particulier à proximité de la surface de flanc.

[0021] Cet objectif a été atteint par un pneumatique pour un véhicule, comprenant un flanc avec au moins un élément de flanc à fort contraste :

- l'élément de flanc à fort contraste étant constitué par une texture comprenant des protubérances, en relief par rapport à une surface de flanc, en contact avec l'air atmosphérique, et/ou des cavités, en creux par rapport à la surface de flanc,

- le flanc comprenant une composition de caoutchouc à base d'une matrice élastomère, d'au moins une charge renforçante, d'au moins un système de réticulation, d'au moins un agent plastifiant, d'au moins une cire anti-ozone et d'au moins une poudrette de caoutchouc,

- la matrice élastomère comprenant un élastomère isoprénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce et un élastomère butadiénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce,

- le taux de charge renforçante étant au moins égal à 5 pce et au plus égal à 70 pce,

- le taux de cire anti-ozone étant au moins égal à de 1 pce et au plus égal à 3 pce

- et le taux de poudrette de caoutchouc étant au moins égal à 2 pce et au plus égal à 30 pce.

[0022] Selon l'invention, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances, en relief par rapport à une surface de flanc, en contact avec l'air atmosphérique, et/ou des cavités, en creux par rapport à la surface de flanc.

[0023] Encore selon l'invention, le flanc comprend une composition de caoutchouc à base d'une matrice élastomère, d'au moins une charge renforçante, d'au moins un système de réticulation, d'au moins un agent plastifiant, d'au moins une cire anti-ozone et d'au moins une poudrette de caoutchouc.

[0024] Par l'expression « composition de caoutchouc à base de », il faut entendre une composition de caoutchouc comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition de caoutchouc, la composition de caoutchouc pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0025] Une composition de caoutchouc comprend au moins un et souvent plusieurs élastomères, notamment plusieurs élastomères diéniques. Ce mélange d'élastomères, notamment diéniques, est appelé matrice élastomère. Préférentiellement la matrice

élastomère comprend au moins deux élastomères diéniques différents.

- [0026] Par « élastomère », on entend un polymère, c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère, présentant des propriétés élastiques obtenues après réticulation. Le terme caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.
- [0027] Par « élastomère diénique » ou indistinctement « caoutchouc diénique », qu'il soit naturel ou synthétique, on entend un élastomère constitué au moins en partie d'unités monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjugués ou non). Les élastomères diéniques sont non thermoplastiques.
- [0028] Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : les élastomères diéniques « essentiellement insaturés » et les élastomères diéniques « essentiellement saturés ». Un élastomère diénique « essentiellement insaturé » est un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). C'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques « essentiellement saturés » (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).
- [0029] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention :
- a. Tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
 - b. Tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère ; l'autre pouvant être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.
- [0030] A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.
- [0031] A titre de diènes non conjugués conviennent les diènes non conjugués ayant de 6 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,4-hexadiène, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène.
- [0032] A titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.
- [0033] A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.
- [0034] A titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

- [0035] Plus particulièrement, l'élastomère diénique est :
- a. Tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment 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 vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
 - c. Tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes, conjugués ou non, avec l'éthylène, une α -monooléfine ou leur mélange, comme, par exemple, les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité.
- [0036] Une charge renforçante, destinée à renforcer une composition de caoutchouc, peut être une charge organique telle que du noir de carbone, ou une charge inorganique telle que de la silice ou de l'alumine en combinaison avec un agent de couplage entre la charge inorganique et l'élastomère diénique, ou encore un mélange de ces types de charges.
- [0037] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre : on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels que l'oxyde de zinc, l'acide stéarique ou un composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, les dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus. On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates.
- [0038] Un agent plastifiant est un agent de mise en œuvre usuel, connu de l'homme de l'art et habituellement utilisé dans les compositions de caoutchouc. Un agent plastifiant peut être choisi dans le groupe constitué par les huiles plastifiantes, les résines plastifiantes de haute température de transition vitreuse T_g , et leurs combinaisons.
- [0039] Toute huile d'extension, qu'elle soit de nature aromatique ou non-aromatique et connue pour ses propriétés plastifiantes vis-à-vis des élastomères, est utilisable. 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 différence notamment avec les résines hydrocarbonées de haute Tg qui sont par nature solides à température ambiante. L'huile plastifiante présente généralement une température de transition vitreuse Tg, inférieure à -20 °C, de préférence inférieure à -40 °C. La température de transition vitreuse Tg de l'huile plastifiante est mesurée selon la norme ASTM D3418 (2008).

- [0040] Par définition, une résine hydrocarbonée de haute Tg, typiquement au moins égale à 30°C, est solide à température et pression ambiante (23°C, 1 atm), tandis qu'une huile plastifiante est liquide à température ambiante et qu'une résine hydrocarbonée de faible Tg est visqueuse à température ambiante. Les résines hydrocarbonées, appelées aussi résines plastifiantes hydrocarbonées, sont des polymères bien connus de l'homme du métier, essentiellement à base de carbone et hydrogène mais pouvant comporter d'autres types d'atomes, par exemple l'oxygène, utilisables en particulier comme agents plastifiants ou agents tackifiants dans des matrices polymériques. Elles sont par nature au moins partiellement 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. 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. La température de transition vitreuse Tg de la résine plastifiante est mesurée selon la norme ASTM D3418 (2008).
- [0041] En ce qui concerne les cires anti-ozone, elles peuvent être, par exemple, des cires paraffiniques, des cires microcristallines ou des mélanges de cires paraffiniques et microcristallines. Elles sont constituées d'un mélange d'alcane linéaires et d'alcane non linéaires (iso-alcane, cycloalcane, alcane ramifiées) issus du raffinage du pétrole ou de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone (procédé Fisher Tropsch) comportant majoritairement des chaînes d'au moins 20 atomes de carbone.
- [0042] 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 »).
- [0043] Toutes les cires anti-ozone connues 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 coupage.
- [0044] Les cires anti-ozone sont disponibles dans le commerce telles que, à titre d'exemples, « Varazon 4959 », « Varazon 6500 » et « Varazon 6810 » de Sasol, « Ozoace 0355 » de Nippon Seiro, « Negozone 9343 » de H&R et « H3841 » de Yanggu Huatai.
- [0045] Une poudrette de caoutchouc (aussi appelée « crumb rubber » en anglais) se présente sous la forme de granulés, éventuellement mis sous forme d'une plaque de caoutchouc.

- [0046] Le plus souvent ces poudrettes de caoutchouc sont issues d'un broyage ou d'une micronisation de compositions de caoutchouc vulcanisées déjà utilisées pour une première application, par exemple, dans un pneumatique, des semelles de chaussures, des joints. Elles sont donc un produit de recyclage de ces matériaux.
- [0047] De manière connue, les poudrettes de caoutchouc peuvent être plus particulièrement obtenues par la réduction en granulés de pneumatiques usagés dont on a retiré les matériaux de renforcement tels que les aciers ou les fibres textiles.
- [0048] Les poudrettes de caoutchouc peuvent être préparées par broyage cryogénique de pneumatiques usagés, par exemple selon le procédé décrit dans le document US 7,445,170, comprenant des étapes successives et indépendantes de granulation, de séparation des renforts métalliques et textiles, de refroidissement et de micronisation afin d'obtenir une distribution brute de particules microniques de mélange vulcanisé (aussi appelées microparticules). Cette micronisation peut être réalisée à l'aide d'un broyeur à percussion de forme conique tel que décrit dans le document US 7,861,958. L'entrant cryogénisé pénètre dans le broyeur (par exemple des broyeurs CUM150 de la société Netzsch ou CW250 de la société Alpine peuvent être utilisés), puis est transféré par gravité au niveau d'un rotor tournant à haute vitesse. L'entrant cryogénisé est ainsi projeté sur les parois de la chambre du rotor à de multiples reprises conduisant à sa micronisation. Les particules peuvent passer ensuite au travers d'une série de deux tamis vibrants de même taille afin de séparer les derniers éléments non constitués de mélange vulcanisé. Une distribution brute de particules microniques de mélange vulcanisé est obtenue. Par « microparticules » on entend des particules qui présentent une taille, à savoir leur diamètre, dans le cas de particules sphériques, ou leur plus grande dimension, dans le cas de particules anisométriques, de quelques dizaines ou centaines de microns. La taille des microparticules peut être déterminée par des techniques connues de l'homme du métier telles que, par exemple, la microscopie. Les poudrettes de caoutchouc sont disponibles commercialement auprès de fournisseurs tels que par exemple la société Lehigh Technology.
- [0049] Les poudrettes de caoutchouc peuvent être de simples broyats ou micronisats de caoutchouc, sans autre traitement. Toutefois il est également connu que des poudrettes de caoutchouc peuvent subir un traitement afin de les modifier. Ce traitement peut consister en une modification chimique de fonctionnalisation ou de dévulcanisation. Il peut aussi s'agir d'un traitement thermomécanique, thermochimique, biologique.
- [0050] Selon l'invention la matrice élastomère comprend un élastomère isoprénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce et un élastomère butadiénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce.
- [0051] Par « élastomère isoprénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène. En d'autres termes un élastomère isoprénique peut être

choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Préférentiellement, l'élastomère isoprénique peut être choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes cis-1,4 de synthèse, et leurs combinaisons. Plus préférentiellement encore, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90% (plus préférentiellement encore supérieur à 98%), et la combinaison de ces élastomères.

- [0052] Par « élastomère butadiénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère du butadiène. En d'autres termes un élastomère butadiénique peut être choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), les différents copolymères du butadiène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères du butadiène, on citera en particulier les copolymères de butadiène-styrène (SBR), ou d'éthylène-butadiène (EBR). Préférentiellement, l'élastomère butadiénique peut être un polybutadiène cis-1,4 ; notamment un polybutadiène ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 96%.
- [0053] L'unité « pce » ou « parties pour cent d'élastomère » représente la partie en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc. En anglais, cette unité se traduit par « phr » (« parts per hundred of rubber »). Les élastomères de la poudrette de caoutchouc sont exclus de la masse d'élastomère en référence.
- [0054] Selon l'invention le taux de charge renforçante est au moins égal à 5 pce et au plus égal à 70 pce.
- [0055] Encore selon l'invention le taux de cire anti-ozone est au moins égal à de 1 pce et au plus égal à 3 pce.
- [0056] Toujours selon l'invention le taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 2 pce et au plus égal à 30 pce.
- [0057] Les inventeurs ont pu vérifier que la combinaison des taux respectifs précédents de charge renforçante, de cire anti-ozone et de poudrette de caoutchouc, pour une matrice élastomère avec les taux respectifs d'élastomère isoprénique et d'élastomère butadiénique précédemment décrits, permettent d'obtenir un compromis satisfaisant entre la réduction de l'efflorescence et la résistance à l'attaque du flanc par l'ozone.
- [0058] Avantagusement le taux de cire anti-ozone est au moins égal à 1,2 pce et au plus égal à 2,8 pce, de préférence au moins égal à 1,4 pce et au plus égal à 2,6 pce et plus préférentiellement au moins égal à 1,6 pce et au plus égal à 2,4 pce.
- [0059] Encore avantagusement le taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 5

pce et au plus égal à 20 pce, de préférence au moins égal à 5,5 pce et au plus égal à 19,5 pce, plus préférentiellement au moins égal à 6 pce et au plus égal à 19 pce et encore plus préférentiellement au moins égal à 6 pce et au plus égal à 18 pce.

[0060] Il est à noter que, au sens de la présente invention, la poudrette de caoutchouc n'est pas considérée comme une charge renforçante. En conséquence, le taux de la poudrette de caoutchouc n'est pas compris dans le taux de la charge renforçante.

[0061] Avantageusement la poudrette de caoutchouc présente une distribution de tailles de microparticules, telle qu'elle comprend moins de 1% en masse de particules non retenues à travers un tamis de 600 μm et moins de 10% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 105 μm , par rapport à la masse totale des microparticules de la poudrette. De préférence elle présente une distribution de tailles de microparticules telle qu'elle comprend moins de 1% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 600 μm et moins de 10% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 149 μm , par rapport à la masse totale des microparticules de la poudrette de caoutchouc. Plus préférentiellement elle présente une distribution de tailles de microparticules, telle qu'elle comprend moins de 1% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 600 μm et moins de 10% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 177 μm , par rapport à la masse totale des microparticules de la poudrette de caoutchouc. Encore plus préférentiellement elle présente une distribution de tailles de microparticules telle qu'elle comprend moins de 1% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 400 μm et moins de 10% en masse de microparticules non retenues à travers un tamis de 177 μm par rapport à la masse totale des microparticules de la poudrette de caoutchouc. La distribution des microparticules de poudrette de caoutchouc est déterminée selon la norme ASTM D5644-01 (2013).

[0062] Pour obtenir une telle poudrette de caoutchouc présentant de telles distributions, une étape supplémentaire de tamisage selon un critère de taille a été réalisée. Le tamisage peut être réalisé par différentes technologies (vibration, centrifugation, aspiration) connues de l'homme de l'art. Préférentiellement, cette étape de tamisage est réalisée grâce à une série de tamis empilés par ordre de taille (tamis de tailles de mailles calibrées tels que les produits commerciaux de la société Gericke, par exemple). Ainsi, les plus grosses particules sont retenues sur le tamis tandis que les plus petites passent à l'étage inférieur sur le tamis suivant. L'homme de l'art comprendra que les distributions considérées par la suite peuvent être composées de l'ensemble des particules passant un tamis donné ou de l'ensemble des particules retenues entre 2 étages.

[0063] Encore avantageusement la poudrette de caoutchouc est une poudrette de caoutchouc n'ayant subi aucune modification par un traitement choisi dans le groupe constitué par les traitements thermiques, mécaniques, biologiques et chimiques et leurs com-

binaisons.

- [0064] Également avantageusement le rapport entre le taux de poudrette de caoutchouc, exprimé en pce, et le taux de cire anti-ozone, exprimé en pce, est au moins égal à 5,50 et au plus égal à 17,00, de préférence au moins égal à 6,00 et au plus égal à 17,00 et plus préférentiellement au moins égal à 6,50 et au plus égal à 12,50.
- [0065] Préférentiellement le taux de charge renforçante est au moins égal à 10 pce et au plus égal à 60 pce, de préférence au moins égal à 15 pce et au plus égal à 55 pce, plus préférentiellement au moins égal à 15 pce et au plus égal à 50 pce et encore plus préférentiellement au moins égal à 15 pce et au plus égal à 45 pce.
- [0066] Avantageusement la somme du taux de charge renforçante et du taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 30 pce et au plus égal à 65 pce, de préférence au moins égal à 30 pce et au plus égal à 60 pce et plus préférentiellement au moins égal à 35 pce et au plus égal à 50 pce.
- [0067] Préférentiellement la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.
- [0068] Lorsqu'il est fait référence à un composé « majoritaire », cela signifie, au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire qu'il s'agit de celui qui représente la plus grande quantité en poids parmi les composés du même type, et de préférence plus de 50 % en poids, plus préférentiellement plus de 75 % en poids. Ainsi, une charge « majoritaire » est celle qui représente le plus grand poids parmi les charges de la composition.
- [0069] Avantageusement le rapport entre le taux de charge renforçante, exprimé en pce, et le taux d'agent plastifiant, exprimé en pce, est au moins égal à 1,00 et au plus égal à 5,00, de préférence au moins égal à 1,50 et au plus égal à 4,50, plus préférentiellement au moins égal à 2,00 et au plus égal à 4,00 et encore plus préférentiellement au moins égal à 2,00 et au plus égal à 3,50.
- [0070] Lorsque l'agent plastifiant est un mélange d'une résine hydrocarbonée et d'une huile, le taux de plastifiant est la somme du taux de résine hydrocarbonée en pce et du taux de d'huile en pce, pour le calcul du rapport décrit ci-dessus.
- [0071] Avantageusement l'au moins un agent plastifiant de la composition de caoutchouc est choisi dans le groupe constitué par les huiles plastifiantes, les résines plastifiantes de haute température de transition vitreuse Tg, et leurs combinaisons.
- [0072] La composition de caoutchouc précédemment décrite, avec tous ses modes de réalisation, est, en particulier, le matériau constitutif de l'élément de flanc à fort contraste, venu de matière avec le flanc et constitué par une texture comprenant des protubérances, en relief par rapport à une surface de flanc, en contact avec l'air atmosphérique, et/ou des cavités, en creux par rapport à la surface de flanc.
- [0073] Selon un premier mode de réalisation de texture, l'élément de flanc à fort contraste

est constitué par une texture comprenant des protubérances, en relief par rapport à une surface de flanc, ayant une hauteur moyenne au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.8 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.5 mm.

- [0074] Par hauteur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des hauteurs de l'ensemble des protubérances. Si la hauteur moyenne est inférieure à 0.2mm la texture est susceptible de disparaître rapidement sous l'effet de râpages répétés de la surface de flanc contre des trottoirs. Si la hauteur moyenne est supérieure à 0.8 mm le temps de réalisation de la pièce de moule, destinée à mouler les protubérances, devient prohibitif vis-à-vis de l'effet de contraste recherché.
- [0075] Selon un premier mode de réalisation des protubérances, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de brins, réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 brins/mm² et au plus égale à 100 brins/mm², de préférence au moins égale à 8 brins/mm² et au plus égale à 50 brins/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 brins/mm² et au plus égale à 30 brins/mm².
- [0076] Une texture comprenant au moins 5 brins/mm² a un aspect visuel homogène, car, en deçà, l'œil humain perçoit des brins séparés. Dans une texture comprenant un grand nombre de brins, typiquement au-delà 100 brins/mm², les brins ont nécessairement un petit diamètre, ce qui rend la texture moins résistante aux arrachements, par exemple, en cas de râpages répétés de la surface de flanc contre des trottoirs.
- [0077] Avantagusement l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de brins ayant un diamètre moyen au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm.
- [0078] Par diamètre moyen, on entend la moyenne arithmétique des diamètres d'un brin donné, mesurés sur toute la hauteur du brin. Ce diamètre moyen n'est pas nécessairement constant d'un brin à l'autre. Une telle texture à brins, réalisée par moulage, est moins sensible à des arrachements de brins au moment du démoulage, qui resteraient alors coincés dans le moule, ce qui nécessiterait un nettoyage spécifique de ce dernier. De plus ces arrachements de brins dégraderaient l'uniformité visuelle de l'élément à fort contraste.
- [0079] Selon une variante préférée du premier mode de réalisation des protubérances, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de brins ayant un diamètre qui diminue à partir d'une base de brin, en interface avec la surface de flanc, et un sommet de brin libre.
- [0080] Une telle texture à brins, réalisée par moulage, est moins sensible à des arrachements de brins au moment du démoulage, qui resteraient alors coincés dans le moule, ce qui nécessiterait un nettoyage spécifique de ce dernier. De plus ces arrachements de brins dégraderaient l'uniformité visuelle de l'élément à fort contraste.

- [0081] Selon un deuxième mode de réalisation des protubérances, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames réparties selon un pas au moins égal à 0.1 mm et au plus égal à 0.5 mm, de préférence au moins égal à 0.15 mm et au plus égal à 0.3 mm.
- [0082] Les lames sont des protubérances plus faciles à mouler, car leur forme facilite l'écoulement du matériau élastomérique et donc leur moulage. Si le pas entre les lames est inférieur à 0.1 mm, les lames sont trop fragiles. Si le pas entre les lames est supérieur à 0.5 mm, l'œil humain perçoit des lames séparées.
- [0083] Avantageusement l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames ayant une largeur moyenne au moins égale à 0.03 mm et au plus égale à 0.5 mm.
- [0084] Par largeur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des largeurs d'une lame donnée, mesurées sur toute la hauteur de la lame. Cette largeur moyenne n'est pas nécessairement constante d'une lame à l'autre.
- [0085] Selon une variante préférée du deuxième mode de réalisation des protubérances, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames ayant une largeur qui diminue à partir d'une base de lame, en interface avec la surface de flanc, et un sommet de lame libre.
- [0086] Selon un deuxième mode de réalisation de texture, l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des cavités, en creux par rapport à une surface de flanc, ayant une profondeur moyenne au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.7 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.4 mm.
- [0087] Par profondeur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des profondeurs de l'ensemble des cavités. Ce mode de réalisation de texture, même s'il est réalisable par moulage, est particulièrement adapté pour une réalisation par ablation du matériau au laser, ou gravure par laser, sur le pneumatique cuit.
- [0088] Avantageusement l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des cavités dont les ouvertures sur la surface de flanc sont réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 ouvertures/mm² et au plus égale à 100 ouvertures/mm², de préférence au moins égale à 8 ouvertures/mm² et au plus égale à 50 ouvertures/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 ouvertures/mm² et au plus égale à 30 ouvertures/mm².
- [0089] Une texture comprenant au moins 5 ouvertures/mm² a un aspect visuel homogène, car, en deçà, l'œil humain perçoit des ouvertures séparées. Une texture comprenant plus de 100 ouvertures/mm² se comporte comme une surface quasiment lisse qui réfléchit directement la lumière, ce qui n'est pas l'effet recherché.
- [0090] Encore avantageusement l'élément de flanc à fort contraste est constitué par une texture comprenant des cavités dont les ouvertures sur la surface de flanc ont un

diamètre moyen au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm.

- [0091] Par diamètre moyen, on entend une moyenne arithmétique des diamètres, non nécessairement identiques, des ouvertures sur la surface de flanc.
- [0092] Le contraste entre un élément de flanc à fort contraste et une portion de surface de flanc adjacente audit élément de flanc à fort contraste est dû à une différence de luminosité entre les deux zones. Une portion de surface adjacente, pouvant être lisse ou être pourvue d'une texture différente, a une luminosité supérieure à celle de la texture dudit élément de flanc à fort contraste, c'est-à-dire qu'elle paraît visuellement plus claire.
- [0093] La luminosité peut être quantifiée par la luminance lumineuse, exprimée en candela/m², qui mesure le flux lumineux provenant d'une surface éclairée qui est réfléchié dans l'œil de l'observateur. Mais la relation entre la luminance lumineuse et la perception visuelle de la luminosité n'est pas linéaire et est complexe. C'est la raison pour laquelle, sur un plan pratique, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a défini la luminosité L^* , paramètre qui caractérise la capacité d'une surface à réfléchir la lumière, à partir de la luminance lumineuse de la lumière produite par une source primaire ou secondaire, exprimée en candelas par mètre carré (cd/m²), relativement à la luminance lumineuse du blanc pris comme référence. Ainsi, dans ce qui suit, la luminosité L^* est exprimée selon une échelle allant de 0 à 100 en accord avec le modèle colorimétrique $L^*a^*b^*$ adoptée en 1976 par la Commission Internationale de l'Eclairage. La valeur 100 représente le blanc ou la réflexion totale et la valeur 0 représente le noir ou l'absorption totale.
- [0094] Pour calculer la différence entre une première luminosité L^*1 de la texture de l'élément de flanc à fort contraste et une deuxième luminosité L^*2 d'une portion de surface de flanc adjacente, il faut mesurer respectivement la première luminosité L^*1 et la deuxième luminosité L^*2 à l'aide d'un spectro-colorimètre, par exemple un spectro-colorimètre CM 700D de la marque KONICA-MINOLTA. Pour mesurer la première luminosité L^*1 de la texture, on positionne le spectro-colorimètre sur la texture et on effectue cette mesure avec le mode SCI (Mode de réflexion spéculaire incluse) paramétré à un angle de 8° et avec un réglage de la lumière de type D65 (réglage défini selon la CIE). De façon analogue, pour mesurer la deuxième luminosité L^*2 d'une portion de surface de flanc adjacente, on vient positionner le spectro-colorimètre sur ladite portion de surface de flanc. Afin d'améliorer la détermination de cette deuxième luminosité L^*2 , il est possible d'effectuer une pluralité de mesures de luminosité sur plusieurs portions de surface de flanc adjacentes, puis d'en déduire une luminosité moyenne associée.
- [0095] Avantagusement la texture de l'élément de flanc à fort contraste a une première luminosité L^*1 au moins égale à 1 et au plus égale à 15, de préférence au moins égale à 4

et au plus égale à 13.

- [0096] Plus la luminosité de l'élément de flanc à fort contraste est basse à l'état neuf du pneumatique, plus le contraste est important pour une luminosité donnée d'une portion de surface de flanc adjacente, et plus ce contraste restera significatif, au cours du temps, sur le pneumatique vieilli. En effet, au cours du temps, cette première luminosité L^*1 de la texture de l'élément de flanc à fort contraste a tendance à augmenter en raison, par exemple, des poussières, des salissures, du vieillissement du matériau. En outre, dans cette plage de luminosité, on a un bon contraste avec toute portion de surface de flanc adjacente, qui a, dans les conceptions usuelles de pneumatique, une luminosité le plus souvent comprise entre 24 et 28. Il est à noter qu'une texture avec une première luminosité L^*1 , typiquement au moins égale à 9, est plus facile à réaliser, mais le contraste est faible.
- [0097] Également avantageusement toute portion de surface de flanc adjacente à l'élément de flanc à fort contraste a une deuxième luminosité L^*2 au moins égale à L^*1+5 , de préférence au moins égale à L^*1+10 et encore plus préférentiellement au moins égale à L^*1+12 .
- [0098] Plus l'écart de luminosité est important, plus le contraste est important. Plus cet écart de luminosité est important sur le pneumatique neuf, plus il restera significatif, au cours du temps, sur le pneumatique vieilli.
- [0099] Encore avantageusement toute portion de surface de flanc adjacente à l'élément de flanc à fort contraste a une deuxième luminosité L^*2 au moins égale à 18, de préférence au moins égale à 22.
- [0100] La composition de caoutchouc décrite dans le cadre de la présente invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.
- [0101] Afin de confirmer les propriétés de la composition de caoutchouc de la présente invention, dix compositions de caoutchouc (C1, C2, C3, C4 et C5 : exemples selon l'invention, T1 et T3 : références, et T2, T4 et T5 : exemples comparatifs) ont été utilisées. Chacune des formulations des compositions de caoutchouc est présentée dans les tableaux 1 et 3 avec les quantités des divers ingrédients exprimées en pce.
- [0102] Chaque composition de caoutchouc a été produite comme suit : la charge renforçante, la matrice élastomère, la cire anti-ozone, la poudrette de caoutchouc lorsqu'elle est présente, l'agent plastifiant et les divers autres ingrédients, à l'exception du système de vulcanisation, ont été successivement introduits dans un mélangeur interne présentant une température initiale de la cuve égale à 60°C, le mélangeur interne de type « Banbury » étant rempli à environ 70% de son volume. Le travail thermomécanique (phase non productive) a ensuite été effectué en une seule étape d'une durée de 3 minutes à 4 minutes, jusqu'à ce qu'une température maximale de « chute » de 165°C soit atteinte. Le mélange ainsi obtenu a été récupéré et refroidi, puis l'agent

de vulcanisation (soufre) et l'accélérateur de vulcanisation

(N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide) du système de réticulation ont été incorporés sur un mélangeur externe (homo-finisher) à une température de 30°C, le tout étant mélangé (phase productive) pendant une durée de plus de 5 minutes et de moins de 12 minutes.

- [0103] Les compositions de caoutchouc ainsi obtenues ont ensuite été calandrées sous forme de feuilles pour la mesure de leurs propriétés de résistance à l'ozone et pour la mesure de l'efflorescence selon les protocoles ci-dessous.
- [0104] Concernant la mesure de la résistance à l'ozone, elle est effectuée selon la méthode décrite ci-après. Après cuisson à 150°C pendant 40 min dans une presse à cloche, puis refroidissement à température ambiante (23°C) pendant un jour et ensuite étuvage à 77 °C sous air pendant 28 jours, 10 éprouvettes de chacune des compositions de caoutchouc à tester sont mises sur un trapèze à différentes elongations allant de 10% à 100% par pas de 10% d'elongation. 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 : 78,5 mm *15 mm*1,5 mm. Au bout de 192 heures d'exposition à une température de 38°C et à un taux d'ozone de 50 ppm (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 est retenue comme critère de classification. Plus la moyenne est faible, meilleure est la performance de résistance à l'ozone.
- [0105] Les différences entre les moyennes des notations de toutes les déformations de chaque échantillon (T2 et C1 à C3) et la référence (T1) sont présentées dans le tableau 2.
- [0106] De manière similaire, le tableau 4 présente les différences entre les moyennes des notations de toutes les déformations de chaque échantillon (T4, T5, C4 et C5) et la référence (T3)
- [0107] Une valeur négative dans les tableaux 2 et 4 indique une amélioration de la performance de résistance à l'ozone par rapport à la référence témoin T1 pour le tableau 2 et à la référence témoin T3 pour le tableau 4.
- [0108] La mesure de la performance « efflorescence » est réalisée comme suit. Après une opération de découpage des plaques des compositions de caoutchouc vulcanisées, des éprouvettes d'épaisseur 2,5 mm 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 (23°C) 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.

[0109] Plus la valeur de l'échelle est faible, c'est-à-dire plus l'efflorescence est faible, plus la performance en matière d'efflorescence est bonne.

[0110] Les différences entre les valeurs d'efflorescence de chaque échantillon (T2 et C1 à C3) et la référence (T1) sont présentées dans le tableau 2. De manière similaire, le tableau 4 présente les différences entre les valeurs d'efflorescence de chaque échantillon (T4, T5, C4 et C5) et la référence (T3). Une valeur négative dans les tableaux 2 et 4 indique une amélioration des performances en matière d'efflorescence par rapport respectivement à chaque référence (T1, T3).

[0111] Dans l'exemple de l'essai 1, on compare une composition de caoutchouc pour un flanc ayant une composition de caoutchouc de référence (T1), ne comprenant pas de poudrette de caoutchouc, et des compositions T2 (comparatifs) et C1 à C3 (selon l'invention), telles que définies dans le tableau 1 ci-dessous :

[Tableaux1]

Composition	T1	T2	C1	C2	C3
Elastomère isoprénique (1)	35	60	60	60	60
Elastomère butadiénique (2)	65	40	40	40	40
Charge renforçante (3)	50	32	32	32	32
Poudrette de caoutchouc (4)	(-)	(-)	17	(-)	(-)
Poudrette de caoutchouc (5)	(-)	(-)	(-)	17	(-)
Poudrette de caoutchouc (6)	(-)	(-)	(-)	(-)	17
Cire anti-ozone (7)	2.0	2.0	2.3	2.3	2.3
Agent plastifiant liquide (8)	17.5	10	10	10	2
Résine plastifiante (9)	(-)	(-)	(-)	(-)	8
Anti-oxydant (10)	5.4	5.4	6.1	6.1	6.1
Acide stéarique (11)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Oxyde de zinc (12)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Accélérateur de vulcanisation (13)	1.5	1.5	1.7	1.7	1.7
Soufre	1.5	1.5	1.7	1.7	1.7

1. Caoutchouc naturel ;
2. Polybutadiène cis-1,4 synthétisé avec un catalyseur néodyme ayant un taux de liaison cis-1,4 d'au moins 98 % molaire ;
3. Noir de carbone de grade ASTM N550 selon la norme ASTM D1765-14 ayant une STSA mesurée selon la norme ASTM D6556-10 égale à 39 m²/g, un indice COAN mesuré selon la norme ASTM D3493-16 égal à 85 ml/100g ;
4. Poudrette de caoutchouc obtenue par recyclage (micronisation de pneumatique), poudrette de caoutchouc commercialisée par Lehigh Technology dont le pourcentage de microparticules de poudrette mesuré selon la norme ASTM D5644-01 (2013) retenues par un tamis de 400 µm est inférieur à 1% en poids et dont le pourcentage de particules de poudrette retenues par un tamis de 250 µm est inférieur à 12% en poids par rapport au poids total des particules de poudrette de caoutchouc, poudrette de caoutchouc non modifiée ;
5. Poudrette de caoutchouc obtenue par recyclage (micronisation de pneumatique), poudrette de caoutchouc commercialisée par Lehigh Technology dont le pourcentage de microparticules de poudrette mesuré selon la norme ASTM D5644-01 (2013) retenues par un tamis de 250 µm est

inférieur à 1% en poids et dont le pourcentage de particules de poudrette retenues par un tamis de 177 µm est inférieur à 10% en poids par rapport au poids total des particules de poudrette de caoutchouc, poudrette de caoutchouc non modifiée ;

6. Poudrette de caoutchouc obtenue par recyclage (micronisation de pneumatique), poudrette de caoutchouc commercialisée par Lehigh Technology dont le pourcentage de microparticules de poudrette mesuré selon la norme ASTM D5644-01 (2013) retenues par un tamis de 600 µm est inférieur à 1% en poids et dont le pourcentage de particules de poudrette retenues par un tamis de 400 µm est inférieur à 12% en poids par rapport au poids total des particules de poudrette de caoutchouc, poudrette de caoutchouc non modifiée ;
7. Cire anti-ozone commercialisée par Sasol sous la référence commerciale « Vazazon 4959 » ;
8. Huile TDAE commercialisée par H&R sous la référence commerciale « VivaTec 500 » ;
9. Résine hydrocarbonée plastifiante en C5 commercialisée par Exxon sous la référence commerciale « Escorez 1102 » ;
10. Mélange de 2 anti-oxydants : ((N-(1,3-diméthylbutyl) - N-phényl-para-phénylènediamine commercialisé par Flexsys sous la référence « Santoflex 6-PPD » et 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinolone commercialisé par Lanxess ;
11. Acide stéarique commercialisé par Uniquema sous la référence « Pristerene 4931 » ;
12. Oxyde de zinc : qualité commerciale, commercialisé par Umicore ;
13. N-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide commercialisée par Flexsys sous la référence « Santocure CBS ».

[0112] Les performances obtenues sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous :

[Tableaux2]

Composition	T1	T2	C1	C2	C3
Performance résistance à l’ozone	0	-0.8	-0.3	-0.3	-0.1
Performance Efflorescence	0	0	-2	-2	-2

[0113] Les résultats du tableau 2 montrent que seules les compositions de caoutchouc C1, C2 et C3 selon l’invention présentent simultanément de meilleures performances en matière d’efflorescence et de meilleures performances de résistance à l’ozone, par rapport respectivement à la composition de caoutchouc de référence (T1) et à la com-

position de caoutchouc de l'exemple comparatif (T2).

- [0114] Dans l'exemple de l'essai 2, on compare une composition de caoutchouc pour un flanc comprenant une composition de caoutchouc de référence (T3), ne comprenant pas de poudrette de caoutchouc, et des compositions T4 et T5 (comparatifs) et C4 à C5 (selon l'invention), telles que définies dans le tableau 3 ci-dessous :

[Tableaux3]

Composition	T3	T4	T5	C4	C5
Elastomère isoprénique (1)	53	53	53	53	53
Elastomère butadiénique (2)	47	47	47	47	47
Charge renforçante (3)	29	29	29	29	29
Poudrette de caoutchouc (4)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Poudrette de caoutchouc (5)	(-)	17	17	17	(-)
Poudrette de caoutchouc (6)	(-)	(-)	(-)	(-)	17
Cire anti-ozone (7)	2.0	1.0	3.1	2.3	2.3
Agent plastifiant liquide (8)	12	12	12	12	212
Résine plastifiante (9)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
Anti-oxydant (10)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
Acide stéarique (11)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Oxyde de zinc (12)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Accélérateur de vulcanisation (13)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Soufre (14)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

Les ingrédients du tableau 3 sont les mêmes que ceux mentionnés dans le tableau 1.

- [0115] Les performances obtenues sont présentées dans le tableau 4 ci-dessous :

[Tableaux4]

Composition	T3	T4	T5	C4	C5
Performance résistance à l'ozone	0	+0.4	-0.9	-0.6	-0.1
Performance Efflorescence	0	-2	0	-2	-2

- [0116] Les résultats du tableau 4 montrent également que les exemples (C4 et C5) selon l'invention présentent simultanément de meilleures performances en matière d'efflorescence et de meilleures performances de résistance à l'ozone que la composition de caoutchouc de référence (T3) et les compositions de caoutchouc comparatives (T4 et T5).

- [0117] En conclusion, la composition de caoutchouc selon l'invention permet d'obtenir un flanc présentant un bon compromis de propriété de performances en matière d'efflorescence et de résistance à l'ozone, ce qui permet d'avoir un élément de flanc à fort contraste pérenne dans le temps, pendant toute la durée de vie du pneumatique.
- [0118] Les caractéristiques de la texture constitutive d'un élément de flanc à fort contraste selon l'invention sont illustrées par les figures 1 à 5 schématiques et non représentées à l'échelle :
- [Fig.1] : Vue en perspective d'une portion de pneumatique comprenant un flanc avec des éléments à fort contraste,
 - [Fig.2] : Demi-coupe méridienne d'un pneumatique comprenant un flanc avec un éléments à fort contraste,
 - [Fig.3] : Texture d'un élément à fort contraste comprenant des protubérances en forme de brins, selon une première variante du premier mode de réalisation préféré de la texture,
 - [Fig.4] : Texture d'un élément à fort contraste comprenant des protubérances en forme de lames, selon une deuxième variante du premier mode de réalisation préféré de la texture,
 - [Fig.5] : Texture d'un élément à fort contraste comprenant des cavités, selon le deuxième mode de réalisation préféré de la texture.
- [0119] La [Fig.1] est une vue en perspective d'une portion de pneumatique 1 comprenant un flanc 2 avec des éléments à fort contraste 3. Parmi les éléments à fort contraste 3 sont représentés deux éléments graphiques 31, destiné à communiquer des informations techniques, commerciales ou légales, et un élément esthétique 32.
- [0120] La [Fig.2] est une demi-coupe méridienne d'un pneumatique 1 comprenant un flanc 2 avec un élément à fort contraste 3 constituée par une texture comprenant des protubérances 3, en relief par rapport à la surface du flanc 21. Les protubérances 4 ont une forme de brins tels que représentés sur la [Fig.3].
- [0121] La [Fig.3] est une texture d'un élément à fort contraste 3 comprenant des protubérances en forme de brins 4, selon une première variante du premier mode de réalisation préféré de la texture. Les protubérances en forme de brins 4, en relief par rapport à une surface de flanc, ont une hauteur moyenne H_4 au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.8 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.5 mm. Par hauteur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des hauteurs de l'ensemble des protubérances. Les protubérances en forme de brins 4, espacées d'un pas moyen P_4 , sont réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 brins/mm² et au plus égale à 100 brins/mm², de préférence au moins égale à 8 brins/mm² et au plus égale à 50 brins/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 brins/mm² et au plus égale à 30 brins/mm². Les protubérances en forme de brins 4, ayant un

diamètre variant sur toute la hauteur du brin, ont un diamètre moyen D_4 au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm. Dans le mode de réalisation représenté, les protubérances en forme de brins 4 ont un diamètre qui diminue à partir d'une base de brin, en interface avec la surface de flanc, et un sommet de brin libre.

[0122] La [Fig.4] est une texture d'un élément à fort contraste 3 comprenant des protubérances en forme de lames 5, selon une deuxième variante du premier mode de réalisation préféré de la texture. Les protubérances en forme de lames 5, en relief par rapport à une surface de flanc, ont une hauteur moyenne H_5 au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.8 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.5 mm. Par hauteur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des hauteurs de l'ensemble des protubérances. Les protubérances en forme de lames 5 sont réparties selon un pas P_5 au moins égal à 0.1 mm et au plus égal à 0.4 mm, de préférence au moins égal à 0.15 mm et au plus égal à 0.3 mm. Les protubérances en forme de lames 5, ayant une largeur variant sur toute la hauteur de la lame, ont une largeur moyenne D_5 au moins égale à 0.03 mm et au plus égale à 0.5 mm. Dans le mode de réalisation représenté, les protubérances en forme de lames 5 ont une largeur qui diminue à partir d'une base de lame, en interface avec la surface de flanc, et un sommet de lame libre.

[0123] La [Fig.5] est une texture d'un élément à fort contraste 3 comprenant des cavités 6, selon le deuxième mode de réalisation préféré de la texture. Les cavités 6, en creux par rapport à une surface de flanc, ont une profondeur moyenne H_6 au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.8 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.5 mm. Par profondeur moyenne, on entend la moyenne arithmétique des profondeurs de l'ensemble des cavités. Une cavité 6 est constituée par un intérieur de cavité 62, formée dans l'épaisseur du flanc, et une ouverture 61, débouchant dans la surface du flanc. Les ouvertures 61 sur la surface de flanc, espacées d'un pas P_6 , sont réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 ouvertures/mm² et au plus égale à 100 ouvertures/mm², de préférence au moins égale à 8 ouvertures/mm² et au plus égale à 50 ouvertures/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 ouvertures/mm² et au plus égale à 30 ouvertures/mm². Les ouvertures 61 sur la surface de flanc ont un diamètre moyen D_6 au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm. Par diamètre moyen, on entend une moyenne arithmétique des diamètres, non nécessairement identiques, des ouvertures sur la surface de flanc.

Revendications

- [Revendication 1] Pneumatique (1) pour un véhicule, comprenant un flanc (2) avec au moins un élément de flanc à fort contraste (3) :
- l'élément de flanc à fort contraste (3) étant constitué par une texture comprenant des protubérances (4, 5), en relief par rapport à une surface de flanc (21), en contact avec l'air atmosphérique, et/ou des cavités (6), en creux par rapport à la surface de flanc (21),
 - le flanc (2) comprenant une composition de caoutchouc à base d'une matrice élastomère, d'au moins une charge renforçante, d'au moins un système de réticulation, d'au moins un agent plastifiant, d'au moins une cire anti-ozone et d'au moins une poudrette de caoutchouc,
- caractérisé en ce que** la matrice élastomère comprend un élastomère isoprénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce et un élastomère butadiénique à un taux au moins égal à 35 pce et au plus égal à 65 pce, **en ce que** le taux de charge renforçante est au moins égal à 5 pce et au plus égal à 70 pce, **en ce que** le taux de cire anti-ozone est au moins égal à de 1 pce et au plus égal à 3 pce **et en ce que** le taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 2 pce et au plus égal à 30 pce.
- [Revendication 2] Pneumatique (1) selon la revendication 1, **dans lequel** le taux de cire anti-ozone est au moins égal à 1,2 pce et au plus égal à 2,8 pce, de préférence au moins égal à 1,4 pce et au plus égal à 2,6 pce et plus préférentiellement au moins égal à 1,6 pce et au plus égal à 2,4 pce.
- [Revendication 3] Pneumatique (1) selon l'une des revendications 1 ou 2, **dans lequel** le taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 5 pce et au plus égal à 20 pce, de préférence au moins égal à 5,5 pce et au plus égal à 19,5 pce, plus préférentiellement au moins égal à 6 pce et au plus égal à 19 pce et encore plus préférentiellement au moins égal à 6 pce et au plus égal à 18 pce.
- [Revendication 4] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **dans lequel** le rapport entre le taux de poudrette de caoutchouc, exprimé en pce, et le taux de cire anti-ozone, exprimé en pce, est au moins égal à 5,50 et au plus égal à 17,00, de préférence au moins égal à 6,00 et au plus égal à 17,00 et plus préférentiellement au moins égal à 6,50 et au plus égal à 12,50.
- [Revendication 5] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **dans lequel** le taux de charge renforçante est au moins égal à 10 pce et au

- plus égal à 60 pce, de préférence au moins égal à 15 pce et au plus égal à 55 pce, plus préférentiellement au moins égal à 15 pce et au plus égal à 50 pce et encore plus préférentiellement au moins égal à 15 pce et au plus égal à 45 pce.
- [Revendication 6] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **dans lequel** la somme du taux de charge renforçante et du taux de poudrette de caoutchouc est au moins égal à 30 pce et au plus égal à 65 pce, de préférence au moins égal à 30 pce et au plus égal à 60 pce et plus préférentiellement au moins égal à 35 pce et au plus égal à 50 pce.
- [Revendication 7] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **dans lequel** la charge renforçante comprend majoritairement du noir de carbone.
- [Revendication 8] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **dans lequel** le rapport entre le taux de charge renforçante, exprimé en pce, et le taux d'agent plastifiant, exprimé en pce, est au moins égal à 1,00 et au plus égal à 5,00, de préférence au moins égal à 1,50 et au plus égal à 4,50, plus préférentiellement au moins égal à 2,00 et au plus égal à 4,00 et encore plus préférentiellement au moins égal à 2,00 et au plus égal à 3,50.
- [Revendication 9] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances (4, 5), en relief par rapport à une surface de flanc (21), ayant une hauteur moyenne (H_4 , H_5) au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.8 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.5 mm.
- [Revendication 10] Pneumatique (1) selon la revendication 9, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de brins (4), réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 brins/mm² et au plus égale à 100 brins/mm², de préférence au moins égale à 8 brins/mm² et au plus égale à 50 brins/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 brins/mm² et au plus égale à 30 brins/mm².
- [Revendication 11] Pneumatique (1) selon l'une des revendications 9 ou 10, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de brins (4) ayant un diamètre moyen (D_4) au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm.
- [Revendication 12] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une

texture comprenant des protubérances en forme de brins (4) ayant un diamètre qui diminue à partir d'une base de brin, en interface avec la surface de flanc (21), et un sommet de brin libre.

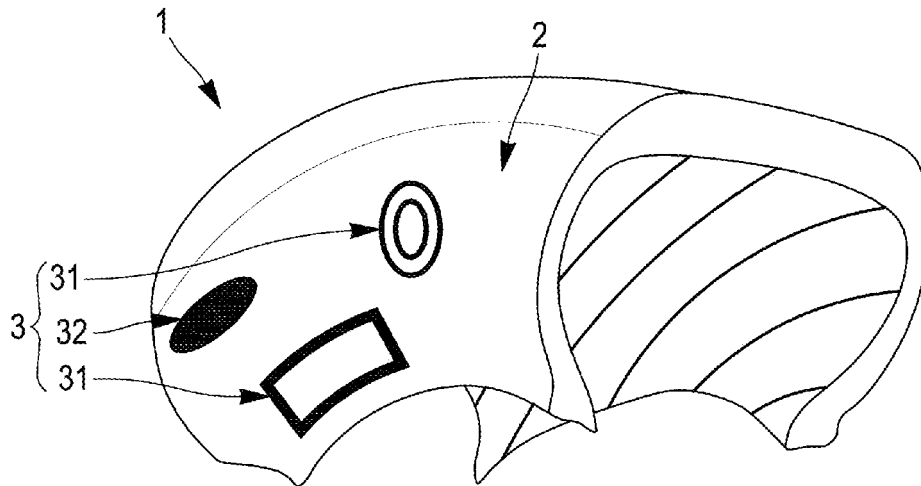
- [Revendication 13] Pneumatique (1) selon la revendication 9, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames (5) réparties selon un pas (P_5) au moins égal à 0.1 mm et au plus égal à 0.4 mm, de préférence au moins égal à 0.15 mm et au plus égal à 0.3 mm.
- [Revendication 14] Pneumatique (1) selon la revendication 9 ou 13, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames (5) ayant une largeur moyenne (D_5) au moins égale à 0.03 mm et au plus égale à 0.5 mm.
- [Revendication 15] Pneumatique (1) selon l'une des revendications 9 ou 13 ou 14, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des protubérances en forme de lames (5) ayant une largeur qui diminue à partir d'une base de lame, en interface avec la surface de flanc (21), et un sommet de lame libre.
- [Revendication 16] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des cavités (6), en creux par rapport à une surface de flanc (21), ayant une profondeur moyenne (H_6) au moins égale à 0.2 mm et au plus égale à 0.7 mm, de préférence au moins égale à 0.25 mm et au plus égale à 0.4 mm.
- [Revendication 17] Pneumatique (1) selon la revendication 16, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des cavités (6) dont les ouvertures (61) sur la surface de flanc (21) sont réparties selon une densité surfacique au moins égale à 5 ouvertures/mm² et au plus égale à 100 ouvertures/mm², de préférence au moins égale à 8 ouvertures/mm² et au plus égale à 50 ouvertures/mm², et encore préférentiellement au moins égale à 11 ouvertures/mm² et au plus égale à 30 ouvertures/mm².
- [Revendication 18] Pneumatique (1) selon l'une des revendications 16 ou 17, **dans lequel** l'élément de flanc à fort contraste (3) est constitué par une texture comprenant des cavités (6) dont les ouvertures (61) sur la surface de flanc (21) ont un diamètre moyen (D_6) au moins égal à 0.03 mm et au plus égal à 0.5 mm.
- [Revendication 19] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **dans lequel** la texture de l'élément de flanc à fort contraste (3) a une première

luminosité L^*1 au moins égale à 1 et au plus égale à 15, de préférence au moins égale à 4 et au plus égale à 13.

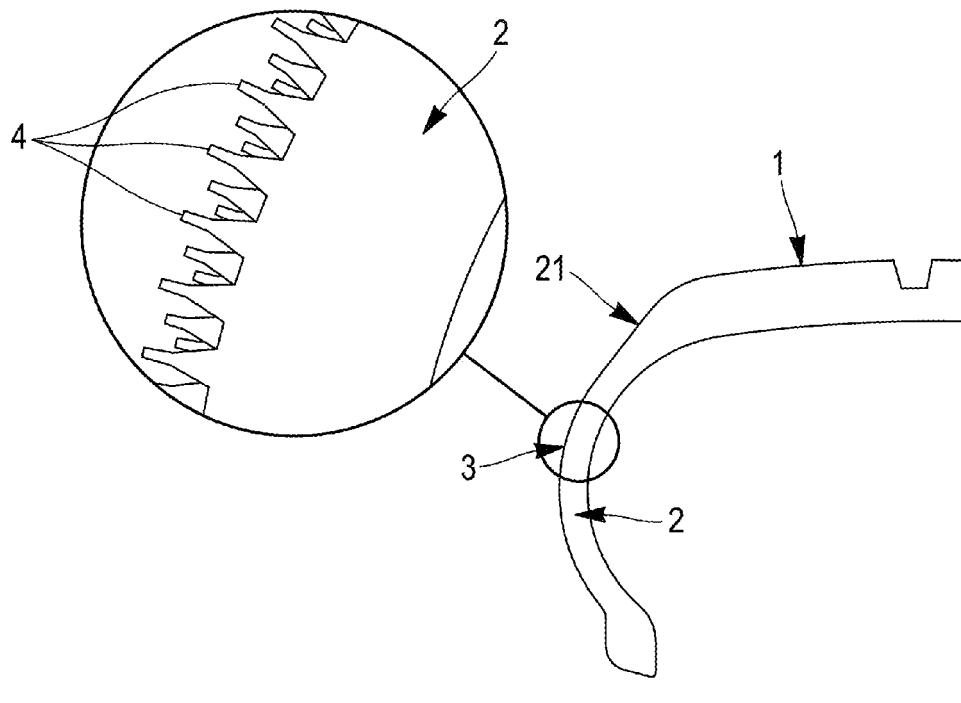
[Revendication 20] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, **dans lequel** toute portion de surface de flanc (21) adjacente à l'élément de flanc à fort contraste (3) a une deuxième luminosité L^*2 au moins égale à L^*1+5 , de préférence au moins égale à L^*1+10 et encore plus préférentiellement au moins égale à L^*1+12 .

[Revendication 21] Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **dans lequel** toute portion de surface de flanc (21) adjacente à l'élément de flanc à fort contraste (3) a une deuxième luminosité L^*2 au moins égale à 18, de préférence au moins égale à 22.

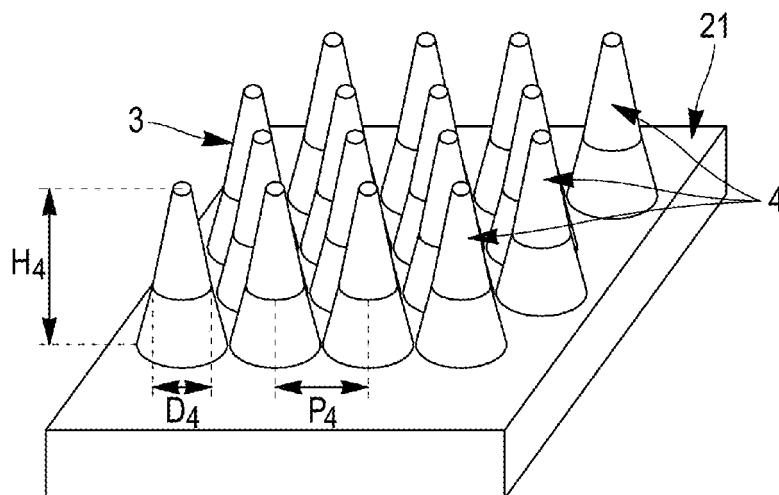
[Fig. 1]



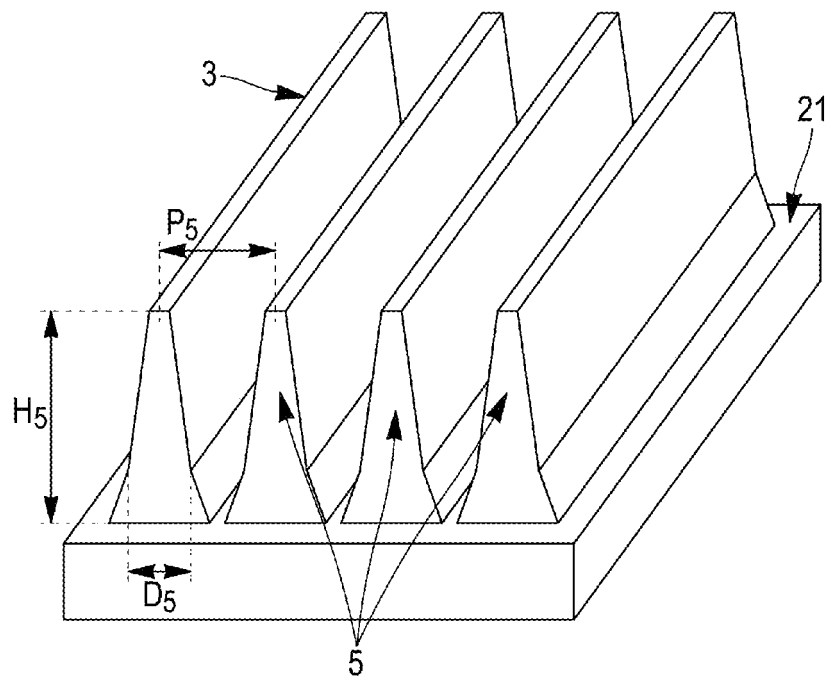
[Fig. 2]



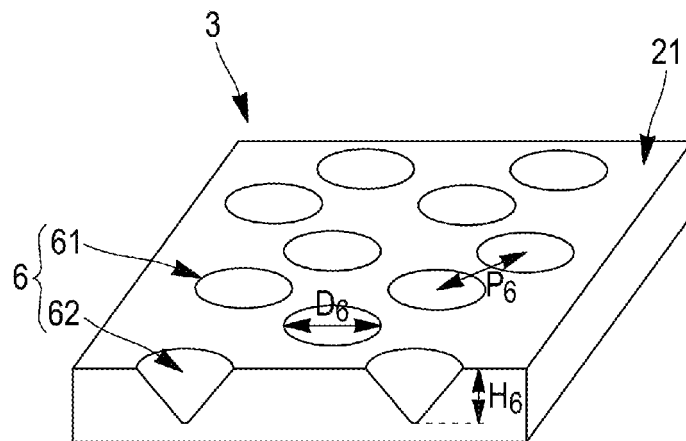
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 919023
FR 2304438

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	WO 2016/005572 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 14 janvier 2016 (2016-01-14) * revendications 1, 6 * * alinéa [0057] * * figures 1-7 * -----	1-21	B60C 1/00 B60C 13/00 C08K 13/02 C08K 3/04 C08K 5/01 C08L 7/00 C08L 9/00 B60C 13/04
A	EP 3 592 577 B1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 juillet 2021 (2021-07-14) * revendications 1, 10-11 * * alinéas [0010], [0012], [0020] * -----	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B60C C08L C08K
A	EP 3 865 313 A1 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 18 août 2021 (2021-08-18) * compositions A-D, F-G; tableau 1 * * alinéa [0004] * -----	1-21	
A	WO 2020/128330 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 25 juin 2020 (2020-06-25) * composition C1; tableaux 1-2 * * page 17, lignes 2-4 * * revendications * -----	1-21	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 novembre 2023		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304438 FA 919023**

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 **28-11-2023**
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
WO 2016005572 A2		14-01-2016	CN 106536229 A	22-03-2017
			EP 3166803 A2	17-05-2017
			FR 3023508 A1	15-01-2016
			WO 2016005572 A2	14-01-2016

EP 3592577 B1		14-07-2021	CN 110382261 A	25-10-2019
			EP 3592577 A1	15-01-2020
			FR 3063455 A1	07-09-2018
			JP 7204655 B2	16-01-2023
			JP 2020508929 A	26-03-2020
			US 2020070591 A1	05-03-2020
			WO 2018162308 A1	13-09-2018

EP 3865313 A1		18-08-2021	EP 3865313 A1	18-08-2021
			JP 6881627 B1	02-06-2021
			JP 2021126938 A	02-09-2021
			JP 2021127117 A	02-09-2021

WO 2020128330 A1		25-06-2020	AUCUN	
