

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 avril 2015 (30.04.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/059151 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 83/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/072567

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

(22) Date de dépôt international :
21 octobre 2014 (21.10.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1360287 22 octobre 2013 (22.10.2013) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(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).

(72) Inventeurs : ARAUJO DA SILVA, José, Carlos; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). CUSTODERO, Emmanuel; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

Publiée :

(74) Mandataire : SIDHU, Alban; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, Place des Carmes-Dechaux,

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

(54) Title : AIRCRAFT TIRE HAVING A ROLLING THREAD THAT INCLUDES AN ELASTOMER SILICONE COMPOSITION

(54) Titre : PNEUMATIQUE D'AVION DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPREND UNE COMPOSITION A BASE DE SILICONE ELASTOMERIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to an aircraft tire having a rolling thread that includes a rubber composition including at least one elastomer silicone, at a content higher than 95 phr, and a system for crosslinking the elastomer silicone.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un pneumatique d'avion dont la bande de roulement comprend une composition de caoutchouc à base d'au moins une silicone élastomérique, à un taux supérieur à 95 pce, et un système de réticulation de la silicone élastomérique.



WO 2015/059151 A1

PNEUMATIQUE D'AVION DONT LA BANDE DE ROULEMENT COMPREND UNE
COMPOSITION A BASE DE SILICONE ELASTOMERIQUE

[001] La présente invention est relative aux pneumatiques d'avion, et plus particulièrement
5 à la composition des bandes de roulement ces pneumatiques

[002] De manière connue, un pneumatique d'avion doit résister à des conditions de
pression, de charge et de vitesse élevées. De plus il doit satisfaire également des exigences
de résistance à l'usure et d'endurance. Par endurance, on entend l'aptitude du pneumatique
à résister au cours du temps aux sollicitations cycliques auxquelles il est soumis. Lorsque la
10 bande de roulement d'un pneumatique d'avion est usée, ce qui marque la fin d'une première
vie d'utilisation, le pneumatique est rechapé, c'est-à-dire que la bande de roulement usée
est remplacée par une nouvelle bande de roulement pour permettre une deuxième vie
d'utilisation. Une résistance à l'usure améliorée permet d'effectuer un plus grand nombre
d'atterrissages par vie d'utilisation. Une endurance améliorée permet d'augmenter le
15 nombre de vies d'utilisation d'un même pneumatique.

[003] Il est connu d'utiliser dans les bandes de roulement de pneumatique d'avion, des
compositions de caoutchouc à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone, ces deux
éléments principaux permettant d'obtenir des compositions possédant des propriétés
compatibles avec les conditions d'usage d'un pneumatique d'avion. En plus de ces éléments
20 principaux, ces compositions comprennent les additifs usuels de ce type de compositions
tels qu'un système de vulcanisation et des agents de protections.

[004] De telles compositions de bande de roulement de pneumatique d'avion sont utilisées
depuis de nombreuses années et présentent des propriétés mécaniques leur permettant de
résister aux conditions d'usure très particulières des pneumatiques d'avion. En effet ces
25 pneumatiques sont soumis à de très grandes variations de température et de vitesse, en
particulier à l'atterrissage où ils doivent passer d'une vitesse nulle à une très grande vitesse,
provoquant un échauffement et une usure considérables.

[005] Il est donc toujours intéressant pour les industriels des pneumatiques d'avion de
trouver des solutions plus performantes et plus résistantes, notamment à l'usure engendrée
30 à l'atterrissage des avions. Une étude (S. K. Clark « *Touchdown dynamics* », *Precision
Measurement Company, Ann Arbor, MI, NASA, Langley Research Center, Computational
Modeling of Tires* pages 9-19 publié en août 1995) a décrit les sollicitations auxquelles sont
soumis les pneumatiques d'avion à l'atterrissage et proposé une méthode d'évaluation des
performances des pneumatiques d'avion lors de ces sollicitations.

[006] Lors de leurs recherches, les Demanderesses ont trouvé qu'une composition particulière des bandes de roulement de pneumatique d'avion pouvait améliorer les propriétés des pneumatiques d'avion, en particulier pour la phase d'atterrissage de ces pneumatiques.

5 **[007]** En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un pneumatique d'avion dont la bande de roulement comprend une composition de caoutchouc à base d'au moins une silicone élastomérique à un taux supérieur à 95 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), et un système de réticulation de la silicone élastomérique.

[008] De préférence, l'invention concerne un pneumatique d'avion tel que défini ci-dessus,
10 dans lequel ledit pneumatique comprend en plus de la bande de roulement, une structure interne comprenant une pluralité de couches de carcasse s'étendant entre les deux bourrelets et réparties entre une première et une deuxième famille, la première famille étant constituée par des couches de carcasse, s'enroulant, dans chaque bourrelet, de l'intérieur vers l'extérieur du pneumatique et la deuxième famille étant constituée par des couches de
15 carcasse s'étendant, dans chaque bourrelet, de l'extérieur vers l'intérieur du pneumatique.

[009] De préférence encore, l'invention concerne un pneumatique d'avion tel que défini ci-dessus, dans lequel la silicone élastomérique est présente à un taux supérieur à 98 pce. Préférentiellement, le taux de silicone élastomérique est de 100 pce. De préférence, la silicone élastomérique est une silicone élastomérique du type réticulable à chaud (HTV) ou
20 une silicone réticulable à froid (RTV) ou un mélange de ces dernières. Plus préférentiellement, la silicone élastomérique est une silicone élastomérique réticulable à chaud (HTV); et de préférence une silicone élastomérique du type réticulable à chaud (HTV) choisie dans le groupe constitué par les silicones élastomériques possédant une viscosité supérieure à 20000 Pas (HCR), les silicones élastomériques possédant une
25 viscosité inférieure à 100 Pas (LSR) et leurs mélanges. Encore plus préférentiellement, la silicone élastomérique du type réticulable à chaud (HTV) est choisie dans le groupe constitué par les silicones élastomériques possédant une viscosité supérieure à 20000 Pas (HCR), et leurs mélanges.

[0010] Préférentiellement, l'invention concerne un pneumatique d'avion tel que défini ci-dessus, dans lequel le système de réticulation est choisi dans le groupe constitué par
30 l'humidité atmosphérique et un catalyseur à base d'étain ou de platine, les dérivés de rhodium ou de platine, les peroxydes organiques et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le système de réticulation est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de rhodium ou de platine, les peroxydes organiques et leurs mélanges. Encore plus préférentiellement, le

système de réticulation est choisi dans le groupe constitué les peroxydes organiques et leurs mélanges.

[0011] De préférence, l'invention concerne un pneumatique d'avion tel que défini ci-dessus, dans lequel la composition comprend en outre une charge à un taux compris entre 3 et 200 pce, de préférence entre 3 et 100 pce ; et plus préférentiellement entre 3 et 50 pce. De préférence, la charge est choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone et la silice.

[0012] L'invention concerne également un procédé pour préparer un pneumatique d'avion tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement une silicone élastomérique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), à une température de départ de 50°C, pendant une durée allant de 5 à 15 minutes ; et incorporer les ingrédients optionnels tels qu'une charge, à l'exception du système de réticulation ;

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 90°C ;

- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;

- malaxer le tout à une température maximale inférieure à 90°C et de préférence inférieure à 60°C.

[0013] Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des avions (ou aéronef) de grande capacité tels que des avions de transport de marchandise ou de passager, plus particulièrement des avions cargo ou des avions de lignes.

[0014] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. Tests

[0015] Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

I.1. Essais de traction

[0016] Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement. Le module utilisé ici étant le module sécant nominal (ou apparent) mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette. On mesure en

première élongation les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 50% et 100% d'allongement notés respectivement MSA50 et MSA100.

[0017] On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (AR en %), à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, selon la norme NF T 46-002.

- 5 **[0018]** . Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

I.2. Caractéristiques de réticulation : Rhéométrie

- 10 **[0019]** Les mesures sont effectuées à 150°C ou 170°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de réticulation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) :

- 15 - t_i est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de réticulation;
- t_{α} (par exemple t_{99}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 99%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.

I.3. Perte de masse

- 20 **[0020]** Cet essai permet de déterminer la perte de masse d'un échantillon de composition de bande de roulement de pneumatique d'avion, lorsqu'il est soumis à un test d'abrasion sur un abrasimètre à haute vitesse.

- 25 **[0021]** Le test d'abrasion à haute vitesse est réalisé sur un dispositif tel que mentionné dans l'article de S. K. Clark « *Touchdown dynamics* », *Precision Measurement Company, Ann Arbor, MI, NASA, Langley Research Center, Computational Modeling of Tires* pages 9-19 publié en août 1995.

- 30 **[0022]** Le disque rotatif utilisé est de marque Norton (Disque Norton Vulcan A30S-BF42). La vitesse linéaire lors du contact est de 70 m/s avec une pression moyenne de contact de 15 à 20 bars. Une énergie de 14 à 18 MJ/m² de surface de contact est mise en jeu lors de l'expérience.

[0023] Eléments du dispositif de tribométrie à énergie constante selon l'article de S.K. Clark mentionné ci-dessus :

- Roulette (Anneau torique en matériau de test monté sur une poulie à gorge)

- Plateau tournant, par exemple constitué d'un disque Norton solidaire de l'axe d'un moteur électrique et d'un volant d'inertie

[0024] La performance est évaluée sur la base de la perte de masse selon la formule suivante : Performance perte de masse = (masse échantillon / perte de masse échantillon) * (perte de masse témoin / masse témoin). Les résultats sont exprimés en base 100. Une performance pour l'échantillon supérieure à 100 est considérée comme meilleure que le témoin.

II. Conditions de réalisation de l'invention

[0025] La composition de caoutchouc de la bande de roulement du pneumatique avion selon l'invention est à base d'au moins une silicone élastomérique à un taux supérieur à 95 pce, et un système de réticulation de la silicone élastomérique.

[0026] Par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à, réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation ou vulcanisation.

[0027] Par l'expression « partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère » (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la part, en masse pour cent parties d'élastomère, quelle que soit la nature de l'élastomère, par exemple une silicone élastomérique ou un élastomère diénique.

[0028] 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).

II.1. Pneumatique d'avion

[0029] De façon générale, un pneumatique comprend une bande de roulement, destinée à venir en contact avec le sol par l'intermédiaire d'une surface de roulement, et reliée par l'intermédiaire de deux flancs à deux bourrelets, destinés à assurer une liaison mécanique entre le pneumatique et la jante sur laquelle il est monté.

[0030] Dans ce qui suit, les directions circonférentielle, axiale et radiale désignent respectivement une direction tangente à la surface de roulement du pneumatique selon le sens de rotation du pneumatique, une direction parallèle à l'axe de rotation du pneumatique

et une direction perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique. Par «radialement intérieur, respectivement radialement extérieur», on entend «plus proche, respectivement plus éloigné de l'axe de rotation du pneumatique». Par «axialement intérieur, respectivement axialement extérieur», on entend «plus proche, respectivement plus éloigné du plan équatorial du pneumatique», le plan équatorial du pneumatique étant le plan passant par le milieu de la surface de roulement du pneumatique et perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique.

[0031] Un pneumatique radial comprend plus particulièrement une armature de renforcement, comprenant une armature de sommet, radialement intérieure à la bande de roulement, et une armature de carcasse, radialement intérieure à l'armature de sommet.

[0032] L'armature de carcasse d'un pneumatique pour avion comprend généralement une pluralité de couches de carcasse s'étendant entre les deux bourrelets et réparties entre une première et une deuxième famille.

[0033] La première famille est constituée par des couches de carcasse, s'enroulant, dans chaque bourrelet, de l'intérieur vers l'extérieur du pneumatique, autour d'un élément de renforcement circonférentiel, appelé tringle, pour former un retournement dont l'extrémité est généralement radialement extérieure au point le plus radialement extérieur de la tringle. Le retournement est la portion de couche de carcasse comprise entre le point le plus radialement intérieur de la couche de carcasse et son extrémité. Les couches de carcasse de la première famille sont les couches de carcasse les plus proches de la cavité intérieure du pneumatique et donc les plus axialement intérieures, dans les flancs.

[0034] La deuxième famille est constituée par des couches de carcasse s'étendant, dans chaque bourrelet, de l'extérieur vers l'intérieur du pneumatique, jusqu'à une extrémité généralement radialement intérieure au point le plus radialement extérieur de la tringle. Les couches de carcasse de la deuxième famille sont les couches de carcasse les plus proches de la surface extérieure du pneumatique et donc les plus axialement extérieures, dans les flancs.

[0035] Usuellement, les couches de carcasse de la deuxième famille sont positionnées, sur toute leur longueur, à l'extérieur des couches de carcasse de la première famille, c'est-à-dire qu'elles enveloppent, en particulier, les retournements des couches de carcasse de la première famille.

[0036] Chaque couche de carcasse de la première et de la deuxième famille est constituée d'éléments de renforcement parallèles entre eux, faisant, avec la direction circonférentielle, un angle compris entre 80° et 100°.

[0037] Les éléments de renforcement des couches de carcasse sont le plus souvent des câbles constitués de filés de filaments textiles, préférentiellement en polyamide aliphatique ou en polyamide aromatique, et caractérisés par leurs propriétés mécaniques en extension.

5 [0038] Les éléments de renforcement textiles subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm à une vitesse nominale de 200 mm/min. Tous les résultats sont une moyenne de 10 mesures.

[0039] En utilisation, un pneumatique pour avion est soumis à une combinaison de charge et de pression induisant un taux de flexion élevé, typiquement supérieur à 30% (par exemple à 32% ou 35%). Le taux de flexion d'un pneumatique est, par définition, sa
10 déformation radiale, ou sa variation de hauteur radiale, lorsque celui-ci passe d'un état gonflé non chargé à un état gonflé chargé en statique, dans des conditions de pression et de charge telles que définies, par exemple, par la norme de la Tyre and Rim Association ou TRA. Il est défini par le rapport de la variation de la hauteur radiale du pneumatique sur la moitié de la différence entre le diamètre extérieur du pneumatique, mesuré en statique dans
15 un état non chargé gonflé à la pression de référence, et le diamètre maximum de la jante, mesuré sur le rebord de jante. La norme TRA définit en particulier l'écrasement d'un pneumatique d'avion par son rayon écrasé, c'est-à-dire par la distance entre l'axe de la roue du pneumatique et le plan du sol avec lequel le pneumatique est en contact dans les conditions de pression et de charge de référence.

20 [0040] Un pneumatique pour avion est par ailleurs soumis à une pression de gonflage élevée, typiquement supérieure à 9 bars. Ce niveau de pression élevé implique un nombre important de couches de carcasse, car l'armature de carcasse est dimensionnée pour assurer la résistance du pneumatique à ce niveau de pression avec un coefficient de sécurité élevé. A titre d'exemple, l'armature de carcasse d'un pneumatique dont la pression
25 d'usage, telle que recommandée par la norme TRA, est égale à 15 bars, doit être dimensionnée pour résister à une pression égale à 60 bars, dans l'hypothèse d'un coefficient de sécurité égal à 4. Avec les matériaux textiles couramment utilisés pour les éléments de renforcement, tels que les polyamides aliphatiques ou les polyamides aromatiques, l'armature de carcasse peut, par exemple, comprendre au moins 5 couches de
30 carcasse.

[0041] En utilisation, les sollicitations mécaniques de roulage induisent des cycles de flexion dans les bourrelets du pneumatique, qui s'enroulent sur les rebords de jante. Ces cycles de flexion génèrent en particulier, dans les portions de couches de carcasse situées dans la zone de flexion sur jante, des variations de courbure combinées avec des variations
35 d'allongement des éléments de renforcement des couches de carcasse. Ces variations

d'allongement ou déformations, en particulier dans les couches de carcasse les plus axialement extérieures, peuvent avoir des valeurs minimales négatives, correspondant à une mise en compression. Cette mise en compression est susceptible d'induire une rupture par fatigue des éléments de renforcement et donc une dégradation prématurée du pneumatique.

[0042] Ainsi, le pneumatique d'avion selon l'invention est préférentiellement un pneumatique d'avion qui est soumis lors de son utilisation à une combinaison de charge et de pression induisant un taux de flexion supérieur à 30.

[0043] De même, le pneumatique d'avion selon l'invention est préférentiellement un pneumatique d'avion comprenant en plus de la bande de roulement, une structure interne comprenant une pluralité de couches de carcasse s'étendant entre les deux bourrelets et réparties entre une première et une deuxième famille, la première famille étant constituée par des couches de carcasse, s'enroulant, dans chaque bourrelet, de l'intérieur vers l'extérieur du pneumatique et la deuxième famille étant constituée par des couches de carcasse s'étendant, dans chaque bourrelet, de l'extérieur vers l'intérieur du pneumatique.

II.2. Elastomères

II.2.1. Silicone élastomérique

[0044] La composition de la bande de roulement des pneumatiques d'avion selon l'invention comprend une silicone (ou polysiloxane) élastomérique.

[0045] Par silicone élastomérique ou de manière équivalente polysiloxane élastomérique, 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 siloxanes, monomères de formule chimique $-\text{Si}(\text{R1})(\text{R2})\text{O}-$. Ainsi, les silicones élastomériques comprennent les éléments silicium, oxygène et des groupes, par exemple organiques rattachés au silicium. Les groupes organiques R1 et R2 peuvent, de manière connue être des groupes tels que des atomes d'hydrogène, des halogènes, des groupes alkoxy, des groupes alkyles (notamment méthyles) ou aryles (notamment phényles).

[0046] La nomenclature classe les silicones élastomériques selon leurs conditions de cuisson. Les silicones élastomériques sont divisées en deux catégories : les silicones élastomériques vulcanisables à froid (en français EVF ou en anglais « RTV » pour Room Temperature Vulcanising) et les silicones élastomériques à chaud (en français EVC ou en anglais « HTV » pour High Temperature Vulcanising). Les « RTV » ont la capacité de réticuler à température ambiante (c'est-à-dire à une température comprise entre 5°C et

35°C) et les « HTV » réticulent à des températures supérieures 80°C (et notamment à une température comprise entre 100°C et 230°C).

[0047] Toutes ces silicones élastomériques sont susceptibles d'être utilisées dans la composition de la bande de roulement des pneumatiques d'avion selon l'invention.

- 5 **[0048]** Dans la catégorie des « HTV », on distingue deux groupes de silicones selon leur viscosité : les silicones élastomériques à haute viscosité dites « HCR » (en anglais High Consistency Rubber) et silicones élastomériques liquides dites « LR » (en anglais Liquid Rubber) ou « LSR » (en anglais Liquid Silicone Rubber).

- 10 **[0049]** Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par silicone élastomérique susceptible d'être utilisée dans la composition de la bande de roulement des pneumatiques d'avion selon l'invention les silicones de type «HTV ». Au sein de cette classe de silicones réticulables à chaud « HTV », les silicones se distinguent par leur viscosité ou leur masse moléculaire donnée en nombre d'unités monomériques de SiO₂ comme indiqué dans le tableau 18 p25 de l'ouvrage « Silicone Elastomers » de P. Jerschow, Report 137, 15 Volume 12, Number 5, 2001 (ISBN: 1-85957-297-9). Les « HCR » selon cette dernière référence ont généralement une viscosité supérieure à 20000 Pas ce qui correspond selon l'auteur à une masse moléculaire supérieure à 6000 motifs SiO₂. Les « LR » selon cette dernière référence ont généralement une viscosité inférieure à 100 Pas ce qui correspond selon l'auteur à une masse moléculaire inférieure à 1000 motifs SiO₂.

- 20 **[0050]** Parmi les silicones RTV et HTV, on préférera les silicones HTV et plus préférentiellement parmi ces dernières, les silicones de haute viscosité (en anglais « HCR »).

- [0051]** De telles silicones sont bien connues et sont par exemple disponibles dans le commerce. On peut citer par exemple pour le groupe des RTV : « ELASTOSIL », 25 « ELASTOSIL M », « ELASTOSIL E », « ELASTOSIL A », « ELASTOSIL N », « ELASTOSIL RT » de la société WACKER ; « CAF », « SILBIONE RTV » de la société BLUESTAR ; « SILGUARD » de la société DOW CORNING. On peut citer par exemple pour le groupe des HCR : « ELASTOSIL R » avec par exemple « Elastosil R 701-60 » ou « Elastosil R 701-80 » de la société WACKER ; « BLUESIL », « SILBIONE », « RHODORSIL » avec par 30 exemple « Rhodorsil MF660U » ou « Rhodorsil MM 60 THT » de la société BLUESTAR ; « SILASTIC » de la société DOW CORNING ; « TUFEL », « Addisil », « Silplus » de la société MOMENTIVE. On peut citer par exemple pour le groupe des LR : « ELASTOSIL LR » de la société WACKER ; « BLUESIL LSR » de la société BLUESTAR ; « SILOPREN LSR » de la société MOMENTIVE.

[0052] Les compositions des bandes roulement de pneumatique avion selon l'invention peuvent contenir une seule silicone élastomérique ou un mélange de plusieurs silicones élastomériques, le ou les silicones élastomériques pouvant être utilisées en association avec tout type d'élastomère, par exemple diénique.

- 5 [0053] Pour les besoins de l'invention, la silicone élastomérique (ou les silicones élastomériques si la composition en comprend plusieurs) est présente à un taux supérieur à 95 pce ; c'est-à-dire qu'elle représente plus de 95% des élastomères de la composition de la bande de roulement du pneumatique d'avion de l'invention. De préférence, le taux de silicone élastomérique est supérieur à 98 pce et encore plus préférentiellement, il est de 100 pce.
- 10

II.2.2. Elastomère autre que silicone

[0054] De manière optionnelle, la composition de la bande de roulement du pneumatique avion de l'invention peut comprendre un élastomère autre qu'une silicone élastomérique en complément de la silicone élastomérique décrite précédemment, à un taux d'au plus 5 pce.

- 15 [0055] Ainsi, selon un mode de réalisation, la composition de la bande de roulement de pneumatique avion selon l'invention peut comprendre un élastomère autre qu'une silicone élastomérique, tel que par exemple élastomère diénique, à un taux d'au plus 5 pce, plus préférentiellement inférieur 5 pce et plus préférentiellement inférieur à 2 pce.

- [0056] 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).
- 20

[0057] Ces élastomères diéniques sont bien connus de l'homme de l'art et on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions:

- 25 - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- 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;
- un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6
- 30 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

- un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

[0058] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinyloaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0059] A titre d'exemple on peut citer les élastomères diéniques suivants, parmi lesquels l'élastomère diénique est préférentiellement choisi : les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

II.3. Système de réticulation

[0060] La composition selon l'invention comprend un système pour réticuler l'élastomère silicone. De manière connue, ce système peut varier selon la nature de la silicone élastomérique. En particulier, le système de réticulation peut préférentiellement être choisi dans le groupe constitué par l'humidité atmosphérique et un catalyseur à base d'étain ou de platine, les dérivés de rhodium ou de platine, et les peroxydes organiques.

[0061] Dans le cas des silicones élastomériques vulcanisables à froid « RTV », on distingue deux catégories. La première regroupe les silicones dites monocomposants « RTV-1 » car composées d'un seul constituant et pour lesquelles la réticulation est déclenchée par l'humidité atmosphérique. Cette réticulation peut être accélérée par un catalyseur généralement à base d'étain. La seconde regroupe les silicones dites bicomposants « RTV-2 » ainsi appelées car l'agent de réticulation doit être ajouté au polymère de base juste au moment de son utilisation. Pour ces derniers la réticulation a lieu soit via une addition par hydrosilylation en présence d'un dérivé du platine soit via une condensation en présence d'un dérivé de l'étain.

[0062] Les « RTV » comportent de 0,001 à 10 parties en poids, de préférence de 0,005 à 3 parties en poids de catalyseur de condensation pour 100 parties en poids de silicone élastomérique. La teneur en catalyseur de condensation des compositions mono-

composantes est généralement beaucoup plus faible que celle utilisée dans les compositions bicomposantes et est généralement comprise entre 0,001 et 0,05 parties en poids pour 100 parties en poids de silicone élastomérique.

[0063] Les agents réticulants qu'ils soient utilisables pour la préparation des compositions monocomposantes ou bicomposantes, sont décrits dans les brevets FR1126411, FR1179969, FR1189216, FR1198749, FR1248826, FR1314649, FR1423477, FR1432799 et FR2067636.

[0064] Dans le cas des silicones élastomériques liquides « LR », la réticulation a lieu en présence de composés du platine ou rhodium. On utilise de préférence les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US3220972, EP57459, EP188978 et EP190530, les complexes du platine et d'organopolysiloxane vinyle décrits dans les brevets US3419593, US3715334 et US3814730. On peut également mettre en œuvre les complexes du rhodium décrits dans les brevets : GB1421136 et GB1419769. Parmi les dérivés du platine, on peut utiliser par exemple et de manière non limitative H_2PtCl_6 , catalyseur de Speier ou $Pt_2[(CH_2CHSiMe_2)_2O]_3$, catalyseur de Karstedt. La quantité pondérale de catalyseur calculée en poids de platine-métal est généralement comprise entre 2 et 600 ppm, en général entre 5 et 200 ppm, basée sur le poids total des silicones élastomériques.

[0065] Dans le cas des silicones élastomériques de haute viscosité « HCR », la réticulation a lieu en présence de peroxydes organiques. Par exemple et de manière non limitative, les peroxydes organiques peuvent être choisis dans le groupe des peroxydes suivants : bis (2,4-di-chlorobenzoyl) peroxide ou DCBP-50 (« Perkadox PD-50S-ps-a » de la société AKZO Nobel Chemical B.V. ou « Luperox CST » de la société ARKEMA, benzoyl peroxide ou BP-50 (« Perkadox L-50S-ps » de la société AKZO Nobel Chemical B.V.), dicumyl peroxide (« Di-Cup 40C » de la société Geo Specialty Chemicals, Inc. ou « Varox DCP-40C » de la société R.T. Vanderbilt Company, Inc.), 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane ou DBPH (« Varox DBPH-50 » de la société R.T. Vanderbilt Company, Inc. ou « Luperox 101 » de la société ARKEMA ou « Trigonox 101 » de la société AKZO Nobel Chemical B.V. ou une forme supportée sur silicone élastomérique comme par exemple l'« Elastosil aux C6 » de WACKER), di-tert-butyl peroxide ou DTBP (« Luperox DI » de la société ARKEMA).

[0066] Dans le cadre de l'utilisation préférentielle de silicones « HCR » pour les besoins de l'invention, le système de réticulation est préférentiellement choisi parmi les peroxydes organiques et plus préférentiellement le 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane ou DBPH.

II.4. Charge optionnelle

[0067] Les silicones élastomériques et leur système de réticulation sont suffisants à eux seuls pour faire fonctionner le pneumatique de l'invention. Néanmoins, on peut optionnellement et avantageusement utiliser une charge renforçante ou non renforçante.

5 **[0068]** On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques avion, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante ou non telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

10 **[0069]** Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications
15 visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0070] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les
20 demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

[0071] Par "charge inorganique", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge
25 non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la
30 présence de groupes hydroxyle ($-OH$) à sa surface.

[0072] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en

particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

[0073] Comme charges inorganiques renforçantes ou non conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée de préférence pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 20 à 400 m²/g. De telles silices peuvent être couvertes ou non. A titre de silice de basse surface spécifique, on citera la « Sidistar R300 » de ELKEM AS SILICON MATERIALS. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, les silices « Zeosil 1165MP », « 1135MP » et « 1115MP » de la société Rhodia, la silice « Hi-Sil EZ150G » de la société PPG, les silices « Zeopol 8715 », « 8745 » et « 8755 » de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837. A titre de silices de pyrogénéation, on citera par exemple « CAB-O-SIL S-17D » de la société Cabot, « HDK T40 » de la société Wacker, « Aeroperl 300/30 », « Aerosil 380 », « Aerosil 150 » ou « Aerosil 90 » de la société Evonik. De telles silices peuvent être recouvertes comme par exemple la « CAB-O-SIL TS-530 » de la société Cabot recouverte avec l'hexamethyldisilazane ou la « CAB-O-SIL TS-622 » de la société Cabot recouverte avec le dimethyldichlorosilane.

[0074] La charge inorganique utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 20 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

[0075] De manière préférentielle, le taux de charge total (noir de carbone et/ou charge inorganique telle que silice) est compris entre 3 et 200 pce, plus préférentiellement entre 3 et 100 pce et plus préférentiellement encore entre 3 et 50 pce.

[0076] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles.

II.5. Additifs divers

[0077] Les compositions de caoutchouc des bandes de roulement de pneumatique avion conforme à l'invention peuvent également comporter tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de

bandes de roulement, comme par exemple des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes autres que celles précitées ou des agents plastifiants. De préférence cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux.

[0078] Ces compositions peuvent également contenir en complément, des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables.

[0079] De préférence, les compositions selon l'invention ne comprennent pas la plupart de ces divers additifs. En effet l'utilisation d'agents de couplage pour la silice n'est pas utile avec les silicones élastomériques. De même les agents de protection ne sont pas utiles notamment lorsqu'un agent de réticulation à base de peroxyde organique est utilisé.

[0080] Les silicones élastomériques conformes à l'invention peuvent contenir des inhibiteurs de la réaction de réticulation par addition, de préférence les inhibiteurs du catalyseur au platine. Parmi ces inhibiteurs on peut citer par exemple et de manière non limitative les amines organiques, les silazanes, les oximes organiques, des diesters de diacide carboxylique, les alcools acétyléniques, les cétones acétyléniques, les vinylméthylcyclopolsiloxanes (voir par exemple US3445420 et US528966). L'inhibiteur est utilisé à raison de 0,005 à 5 pce, de préférence de 0,01 à 3 pce.

[0081] Lorsqu'un élastomère diénique est présent dans la composition de bande de roulement de pneumatique d'avion, cette composition peut également comprendre un système de réticulation de l'élastomère diénique, tel qu'un système de vulcanisation comprenant du soufre ou un agent donneur de soufre, des accélérateurs et des activateurs de vulcanisation bien connus. De préférence, un peroxyde organique est utilisé comme agent de réticulation en l'absence de soufre et d'accélérateur.

II.6. Préparation des compositions de caoutchouc

[0082] Les compositions utilisées dans les bandes de roulement de pneumatique d'avion de l'invention, peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute

température, à partir d'une température de départ de 50°C, pendant une durée allant de 5 à 15 minutes, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 90°C, par exemple entre 30°C et 60°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

5 **[0083]** Le procédé pour préparer de telles compositions de pneumatique d'avion comporte par exemple les étapes suivantes :

- malaxer thermomécaniquement une silicone élastomérique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), à partir d'une température de départ de 50°C, pendant une durée allant de 5 à 15 minutes ; et incorporer les ingrédients optionnels tels qu'une charge à
10 l'exception du système de réticulation ;

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C, de préférence inférieure à 90°C;

- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;

15 - malaxer le tout à une température maximale inférieure à 90°C de préférence entre 30°C et 60°C.

[0084] A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (une silicone élastomérique, charge optionnelle et autres ingrédients optionnels), puis dans
20 un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, d'autres additifs éventuels, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 5 et 15 min.

[0085] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par
25 exemple entre 30°C et 60°C), le système de réticulation. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0086] La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former une bande de roulement de pneumatique avion.

30 **[0087]** L'invention concerne les pneumatiques avions, les bandes de roulement de ces pneumatique tant à l'état cru (c'est à dire, avant cuisson) qu'à l'état cuit (c'est à dire, après réticulation).

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

III.1. Préparation des compositions

[0088] On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60 °C, successivement la silicone élastomérique, la charge optionnelle, à l'exception du système de réticulation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 180°C.

[0089] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le système de réticulation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0090] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'une bande de roulement.

III.2. Essais de compositions de caoutchouc

[0091] Cet essai illustre des compositions de caoutchouc utilisées dans des bandes de roulement de pneumatique avion. Pour cela, 14 compositions de caoutchouc ont été préparées comme indiqué précédemment, dont 13 conformes à l'invention (notée ci-après C1 à C13) et une non conforme (composition témoin notée ci-après T1) (voir tableau ci-dessous).

[0092] La composition témoin T1 est une composition conventionnelle pour l'homme du métier, utilisée pour fabriquer une bande de roulement de pneumatique avion; elle est à base de caoutchouc naturel.

[0093] Les compositions de l'invention contiennent une silicone élastomérique (4 silicones illustrées), un système de réticulation de la silicone (2 peroxydes différents illustrés) et éventuellement une charge (noir de carbone à différents taux et 4 silices différentes à différents taux illustrés). Leurs formulations (en pce ou parties en poids pour cent parties d'élastomère), et leurs propriétés mécaniques ont été résumées dans le tableau ci-dessous.

	T1	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
NR (1)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicone 1 (2)	-	100	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Silicone 2 (3)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicone 3 (4)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicone 4 (5)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peroxyde 1 (6)	-	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Peroxyde 2 (7)	-	-	-	-	-	-	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
Noir de carbone (8)	47	-	-	-	-	-	-	8,5	-	-	-	-	-	-
Silice 1 (9)	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5	21,5	-	-	35	49
Silice 2 (10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-	-	-
Silice 3 (11)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-	-
Silice 4 (12)	-	-	-	-	-	9,2	9,2	-	-	-	-	-	-	-
Antioxydant (13)	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide stéarique (14)	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxyde de zinc (15)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Accélérateur (16)	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Soufre	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cuisson t99 (min)	18.1	4,9	NM*	3,3	5,8	5,8	5,8	11,8	NM	NM	8,5	5,4	NM	NM
Allongement Rupture à 23°C (%)	493	605	561	NM	NM	440	369	610	266	221	256	225	204	176
Contrainte Rupture à 23°C (Mpa)	17	51	44	NM	NM	30	26	35	17	14	23	18	14	13
Performance perte de masse (%)	103	116	113	120	122	155	156	170	124	171	135	181	143	106

*NM = non mesuré

- (1) Caoutchouc naturel
- (2) Silicone « Rhodorsil MF660U » de la société BLUESTAR
- (3) Silicone « Rhodorsil MM 60 THT » de la société BLUESTAR
- (4) Silicone « Elastosil R 701-60 » de la société WACKER
- 5 (5) Silicone « Elastosil R 701-80 » de la société WACKER
- (6) Peroxyde 1 « Luperox 101 » de la société Arkema
- (7) Peroxyde 2 « Elastosil aux C6 » de la société WACKER
- (8) Noir de carbone de grade N234 selon la norme ASTM D-1765
- (9) Silice 1 « sidistar R300 » de la société ELKEM AS SILICON MATERIALS
- 10 (10) Silice 2 « aerosil 150 » de la société EVONIK
- (11) Silice 3 « aerosil 90 » de la société EVONIK
- (12) Silice 4 « Aeroperl 300/30 » de la société Evonik
- (13) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys
- 15 (14) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (15) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore
- (16) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

[0094] En résumé, les résultats de ces essais démontrent que, quel que soit l'exemple de composition selon l'invention, la performance perte de masse est toujours améliorée par rapport aux témoins. Ainsi, l'invention a pour avantage principal de permettre une meilleure performance perte de masse, représentative d'une meilleure résistance à l'usure lors de la phase d'atterrissage de l'avion. De plus, dans les exemples, on note que le t99 est nettement diminué par rapport aux témoins, représentatif d'une cuisson plus rapide, ce qui est un gros avantage industriel en matière de rapidité de fabrication et donc de productivité.

Revendications

1. Pneumatique d'avion dont la bande de roulement comprend une composition de
5 caoutchouc à base d'au moins une silicone élastomérique à un taux supérieur à 95 pce, et
un système de réticulation de la silicone élastomérique.
2. Pneumatique d'avion selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit
pneumatique comprend en plus de la bande de roulement, une structure interne comprenant
une pluralité de couches de carcasse s'étendant entre les deux bourrelets et réparties entre
10 une première et une deuxième famille, la première famille étant constituée par des couches
de carcasse, s'enroulant, dans chaque bourrelet, de l'intérieur vers l'extérieur du
pneumatique et la deuxième famille étant constituée par des couches de carcasse
s'étendant, dans chaque bourrelet, de l'extérieur vers l'intérieur du pneumatique.
3. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
15 lequel la silicone élastomérique est présente à un taux supérieur à 98 pce.
4. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
lequel le taux de silicone élastomérique est de 100 pce.
5. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
lequel la silicone élastomérique est une silicone élastomérique du type réticulable à chaud
20 (HTV) ou une silicone réticulable à froid (RTV) ou un mélange de ces dernières.
6. Pneumatique selon la revendication 5 dans lequel la silicone élastomérique est une
silicone élastomérique réticulable à chaud (HTV).
7. Pneumatique d'avion selon la revendication 6 dans lequel la silicone élastomérique
du type réticulable à chaud (HTV) est choisie dans le groupe constitué par les silicones
25 élastomériques possédant une viscosité supérieure à 20000 Pas (HCR), les silicones
élastomériques possédant une viscosité inférieure à 100 Pas (LSR) et leurs mélanges.
8. Pneumatique d'avion selon la revendication 7 dans lequel la silicone élastomérique
du type réticulable à chaud (HTV) est choisie dans le groupe constitué par les silicones
élastomériques possédant une viscosité supérieure à 20000 Pas (HCR), et leurs mélanges.
- 30 9. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans
lequel le système de réticulation est choisi dans le groupe constitué par l'humidité
atmosphérique et un catalyseur à base d'étain ou de platine, les dérivés de rhodium ou de
platine, les peroxydes organiques et leurs mélanges.

10. Pneumatique d'avion selon l'une des revendications 6, 7 ou 9 dans lequel le système de réticulation est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de rhodium ou de platine, les peroxydes organiques et leurs mélanges.
11. Pneumatique d'avion selon l'une des revendications 8 ou 10 dans lequel le système
5 de réticulation est choisi dans le groupe constitué les peroxydes organiques et leurs mélanges.
12. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition comprend en outre une charge à un taux compris entre 3 et 200 pce, de préférence entre 3 et 100 pce.
- 10 13. Pneumatique d'avion selon la revendication 12 dans lequel le taux de charge est compris entre 3 et 50 pce.
14. Pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13 dans lequel la composition comprend une charge choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone et la silice.
- 15 15. Procédé pour préparer un pneumatique d'avion selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- malaxer thermomécaniquement une silicone élastomérique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), à une température de départ de 50°C, pendant une durée allant de 5 à 15 minutes ; et incorporer les ingrédients
20 optionnels tels qu'une charge, à l'exception du système de réticulation,
 - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 90°C;
 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation ;
 - 25 - malaxer le tout à une température maximale inférieure à 90°C et de préférence inférieure à 60°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/072567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L83/04 B60C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L B60C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 201308 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-P98230 XP002720162, -& CN 102 627 791 A (XIA H) 8 August 2012 (2012-08-08) abstract	1-15
A	----- EP 1 110 998 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 June 2001 (2001-06-27) examples I.1,II.1	1-15
A	----- FR 2 740 778 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 9 May 1997 (1997-05-09) example 1 -----	1-15



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

15 December 2014

Date of mailing of the international search report

19/12/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/072567

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102627791 A	08-08-2012	CN 102627791 A	08-08-2012
		WO 2013155892 A1	24-10-2013

EP 1110998 A1	27-06-2001	AT 284916 T	15-01-2005
		BR 0005935 A	17-07-2001
		CA 2330333 A1	20-06-2001
		DE 60016704 D1	20-01-2005
		DE 60016704 T2	15-12-2005
		EP 1110998 A1	27-06-2001
		ES 2232373 T3	01-06-2005
		FR 2802542 A1	22-06-2001
		JP 5600230 B2	01-10-2014
		JP 2001214064 A	07-08-2001
		US 2001034401 A1	25-10-2001
		US 2004097633 A1	20-05-2004

FR 2740778 A1	09-05-1997	AT 189244 T	15-02-2000
		AU 712080 B2	28-10-1999
		AU 7060796 A	15-05-1997
		BR 9605443 A	04-08-1998
		CA 2189363 A1	08-05-1997
		CN 1152590 A	25-06-1997
		DE 69606382 D1	02-03-2000
		DE 69606382 T2	18-05-2000
		EP 0778311 A1	11-06-1997
		ES 2141431 T3	16-03-2000
		FR 2740778 A1	09-05-1997
		JP 3693769 B2	07-09-2005
		JP H09165471 A	24-06-1997
		US 6013718 A	11-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/072567

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L83/04 B60C1/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08L B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 201308 Thomson Scientific, London, GB; AN 2012-P98230 XP002720162, -& CN 102 627 791 A (XIA H) 8 août 2012 (2012-08-08) abrégé	1-15
A	----- EP 1 110 998 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 27 juin 2001 (2001-06-27) exemples I.1,II.1	1-15
A	----- FR 2 740 778 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 9 mai 1997 (1997-05-09) exemple 1 -----	1-15



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

15 décembre 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2014

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

Dalet, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/072567

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 102627791	A	08-08-2012	CN 102627791 A	08-08-2012
			WO 2013155892 A1	24-10-2013

EP 1110998	A1	27-06-2001	AT 284916 T	15-01-2005
			BR 0005935 A	17-07-2001
			CA 2330333 A1	20-06-2001
			DE 60016704 D1	20-01-2005
			DE 60016704 T2	15-12-2005
			EP 1110998 A1	27-06-2001
			ES 2232373 T3	01-06-2005
			FR 2802542 A1	22-06-2001
			JP 5600230 B2	01-10-2014
			JP 2001214064 A	07-08-2001
			US 2001034401 A1	25-10-2001
			US 2004097633 A1	20-05-2004

FR 2740778	A1	09-05-1997	AT 189244 T	15-02-2000
			AU 712080 B2	28-10-1999
			AU 7060796 A	15-05-1997
			BR 9605443 A	04-08-1998
			CA 2189363 A1	08-05-1997
			CN 1152590 A	25-06-1997
			DE 69606382 D1	02-03-2000
			DE 69606382 T2	18-05-2000
			EP 0778311 A1	11-06-1997
			ES 2141431 T3	16-03-2000
			FR 2740778 A1	09-05-1997
			JP 3693769 B2	07-09-2005
			JP H09165471 A	24-06-1997
			US 6013718 A	11-01-2000
