

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 022 850

②1 N° d'enregistrement national : 14 55975

⑤1 Int Cl⁸ : B 60 C 9/18 (2013.01), B 60 C 1/00

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.06.14.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.01.16 Bulletin 15/53.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦2 Inventeur(s) : REHAB HICHEM, SALGUES NATHALIE et BESSON JACQUES.

⑦3 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme.

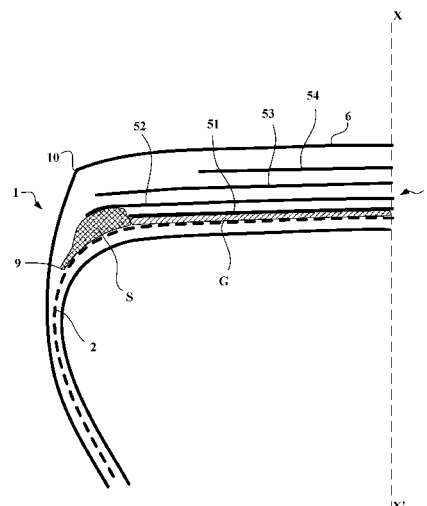
⑦4 Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

⑤4 PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE ZONE TAMPON ENTRE L'ARMATURE DE CARCASSE ET L'ARMATURE DE SOMMET.

⑤7 L'invention concerne un pneumatique à armature de carcasse radiale, constituée d'au moins une couche d'éléments de renforcement métalliques, ledit pneumatique comprenant une armature de sommet, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, ladite bande de roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, ledit pneumatique comprenant une première couche G de mélange polymérique radialement entre l'armature de carcasse et la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet et une deuxième couche S de mélange polymérique axialement au contact de la première couche G de mélange polymérique.

Selon l'invention, ladite une première couche G de mélange polymérique constitue une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur à ladite première couche, la largeur axiale de ladite première couche étant au moins égale à 70 % de la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet et ladite deuxième couche S de mélange polymérique mélange est constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté

$\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100.



FR 3 022 850 - A1



PNEUMATIQUE COMPORTANT UNE ZONE TAMPON
ENTRE L'ARMATURE DE CARCASSE ET L'ARMATURE
DE SOMMET

[0001] La présente invention concerne un pneumatique, à armature de carcasse radiale et plus particulièrement un pneumatique destiné à équiper des véhicules portant de lourdes charges et roulant à vitesse soutenue, tels que, par exemple les camions, tracteurs, remorques ou bus routiers.

[0002] D'une manière générale dans les pneumatiques de type poids-lourds, l'armature de carcasse est ancrée de part et d'autre dans la zone du bourrelet et est surmontée radialement par une armature de sommet constituée d'au moins deux couches, superposées et formées de fils ou câbles parallèles dans chaque couche et croisés d'une couche à la suivante en faisant avec la direction circonférentielle des angles compris entre 10° et 45° . Lesdites couches de travail, formant l'armature de travail, peuvent encore être recouvertes d'au moins une couche dite de protection et formée d'éléments de renforcement avantageusement métalliques et extensibles, dits élastiques. Elle peut également comprendre une couche de fils ou câbles métalliques à faible extensibilité faisant avec la direction circonférentielle un angle compris entre 45° et 90° , cette nappe, dite de triangulation, étant radialement située entre l'armature de carcasse et la première nappe de sommet dite de travail, formées de fils ou câbles parallèles présentant des angles au plus égaux à 45° en valeur absolue. La nappe de triangulation forme avec au moins ladite nappe de travail une armature triangulée, qui présente, sous les différentes contraintes qu'elle subit, peu de déformations, la nappe de triangulation ayant pour rôle essentiel de reprendre les efforts de compression transversale dont est l'objet l'ensemble des éléments de renforcement dans la zone du sommet du pneumatique.

[0003] Dans le cas des pneumatiques pour véhicules "Poids-Lourds", une seule couche de protection est habituellement présente et ses éléments de protection sont, dans la plupart des cas, orientés dans la même direction et avec le même angle en valeur absolue que ceux des éléments de renforcement de la couche de travail radialement la

plus à l'extérieur et donc radialement adjacente. Dans le cas de pneumatiques de Génie Civil destinés aux roulages sur sols plus ou moins accidentés, la présence de deux couches de protection est avantageuse, les éléments de renforcement étant croisés d'une couche à la suivante et les éléments de renforcement de la couche de protection radialement intérieure étant croisés avec les éléments de renforcement inextensibles de la couche de travail radialement extérieure et adjacente à ladite couche de protection radialement intérieure.

[0004] Des câbles sont dits inextensibles lorsque lesdits câbles présentent sous une force de traction égale à 10% de la force de rupture un allongement relatif au plus égal à 0,2%.

[0005] Des câbles sont dits élastiques lorsque lesdits câbles présentent sous une force de traction égale à la charge de rupture un allongement relatif au moins égal à 3% avec un module tangent maximum inférieur à 150 GPa.

[0006] La direction circonférentielle du pneumatique, ou direction longitudinale, est la direction correspondant à la périphérie du pneumatique et définie par la direction de roulement du pneumatique.

[0007] L'axe de rotation du pneumatique est l'axe autour duquel il tourne en utilisation normale.

[0008] Un plan radial ou méridien est un plan qui contient l'axe de rotation du pneumatique.

[0009] Le plan médian circonférentiel, ou plan équatorial, est un plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneu et qui divise le pneumatique en deux moitiés.

[0010] La direction transversale ou axiale du pneumatique est parallèle à l'axe de rotation du pneumatique. Une distance axiale est mesurée selon la direction axiale. L'expression « axialement intérieur à, respectivement axialement extérieur à » signifie

3

« dont la distance axiale mesurée depuis le plan équatorial est inférieure à, respectivement supérieure à ».

5 **[0011]** La direction radiale est une direction coupant l'axe de rotation du pneumatique et perpendiculaire à celui-ci. Une distance radiale est mesurée selon la direction radiale. L'expression « radialement intérieur à, respectivement radialement extérieur à » signifie « dont la distance radiale mesurée depuis de l'axe de rotation du pneumatique est inférieure à, respectivement supérieure à ».

10 **[0012]** Certains pneumatiques actuels, dits "routiers", sont destinés à rouler à grande vitesse et sur des trajets de plus en plus longs, du fait de l'amélioration du réseau routier et de la croissance du réseau autoroutier dans le monde. L'ensemble des conditions, sous lesquelles un tel pneumatique est appelé à rouler, permet sans aucun doute un accroissement du nombre de kilomètres parcourus, l'usure du pneumatique étant moindre ; par contre l'endurance de ce dernier et en particulier de l'armature de sommet est pénalisée.

15 **[0013]** Il existe en effet des contraintes au niveau de l'armature de sommet et plus particulièrement des contraintes de cisaillement entre les couches de sommet, alliées à une élévation non négligeable de la température de fonctionnement au niveau des extrémités de la couche de sommet axialement la plus courte, qui ont pour conséquence l'apparition et la propagation de fissures de la gomme au niveau desdites extrémités. Ce
20 problème existe dans le cas de bords de deux couches d'éléments de renforcement, lesdites couches n'étant pas obligatoirement radialement adjacentes.

[0014] Afin d'améliorer l'endurance de l'armature de sommet du type de pneumatique étudié, des solutions relatives à la structure et qualité des couches et/ou profilés de mélanges caoutchouteux qui sont disposés entre et/ou autour des extrémités
25 de nappes et plus particulièrement des extrémités de la nappe axialement la plus courte ont déjà été apportées.

[0015] Le brevet FR 1 389 428, pour améliorer la résistance à la dégradation des mélanges de caoutchouc situés au voisinage des bords d'armature de sommet, préconise

l'utilisation, en combinaison avec une bande de roulement de faible hystérésis, d'un profilé de caoutchouc couvrant au moins les côtés et les bords marginaux de l'armature de sommet et constitué d'un mélange caoutchouteux à faible hystérésis.

[0016] Le brevet FR 2 222 232, pour éviter les séparations entre nappes d'armature de sommet, enseigne d'enrober les extrémités de l'armature dans un matelas de caoutchouc, dont la dureté Shore A est différente de celle de la bande de roulement surmontant ladite armature, et plus grande que la dureté Shore A du profilé de mélange caoutchouteux disposé entre les bords de nappes d'armature de sommet et armature de carcasse.

[0017] La demande française FR 2 728 510 propose de disposer, d'une part entre l'armature de carcasse et la nappe de travail d'armature de sommet, radialement la plus proche de l'axe de rotation, une nappe axialement continue, formée de câbles métalliques inextensibles faisant avec la direction circonférentielle un angle au moins égal à 60° , et dont la largeur axiale est au moins égale à la largeur axiale de la nappe de sommet de travail la plus courte, et d'autre part entre les deux nappes de sommet de travail une nappe additionnelle formée d'éléments métalliques, orientés sensiblement parallèlement à la direction circonférentielle.

[0018] La demande française WO 99/24269 propose encore, de part et d'autre du plan équatorial et dans le prolongement axial immédiat de la nappe additionnelle d'éléments de renforcement sensiblement parallèles à la direction circonférentielle, de coupler, sur une certaine distance axiale, les deux nappes de sommet de travail formées d'éléments de renforcement croisés d'une nappe à la suivante pour ensuite les découpler par des profilés de mélange de caoutchouc au moins sur le restant de la largeur commune aux dites deux nappes de travail.

[0019] Cette amélioration de l'endurance des pneumatiques permet d'envisager au moins la possibilité d'un rechapage lorsque la bande de roulement est usée. En effet, lorsqu'il est souhaité faire un rechapage du pneumatique après usure de la bande de

roulement, il faut être en mesure de rechapier un pneumatique dont le vieillissement n'est pas trop avancé afin d'optimiser l'utilisation de la nouvelle bande de roulement.

5 **[0020]** Par ailleurs, les pneumatiques de tels véhicules peuvent subir des endommagements au travers de la bande de roulement par exemple du fait de la pénétration d'un clou ou d'un boulon. De telles perforations de la bande de roulement peuvent ne pas être trop pénalisantes notamment si l'objet pénétrant est éliminé rapidement notamment par une action humaine dès que la présence de l'objet est détectée.

10 **[0021]** Par contre, si cette présence n'est pas détectée et si l'objet pénètre au travers de l'armature de sommet du pneumatique jusqu'à la cavité interne du pneumatique, cela entraîne une perte de l'air de gonflage qui est drainée lentement le long de l'objet.

15 **[0022]** Une telle perte de l'air de gonflage aussi lente soit-elle conduit à une baisse de pression qui doit alerter le conducteur et permettre de détecter l'objet et de l'éliminer pour réparer le pneumatique. Encore une fois si cette détection est suffisamment rapide l'endommagement du pneumatique peut être très limité voire inexistant, un rechapage du pneumatique n'étant pas pour autant remis en cause.

20 **[0023]** Il s'avère qu'aujourd'hui certains véhicules sont équipés de dispositif de regonflage automatique des pneumatiques dès lors qu'une baisse de pression est détectée par des capteurs. Cette opération de regonflage est alors le plus souvent réalisée à l'insu du conducteur. Une telle opération intervenant dans le cas d'une perforation telle que présentée ci-dessus, il devient alors possible que le pneumatique continue à rouler avec un objet perforant pendant un temps relativement important permettant par exemple à l'air de gonflage d'arriver jusqu'aux mélanges caoutchouteux constitutifs du pneumatique entre la cavité de celui-ci et la surface extérieure de sa bande de roulement.

25 **[0024]** L'objet qui peut n'être détecté qu'au moment de l'étape de rechapage du pneumatique conduit alors à la décision de ne pas effectuer ledit rechapage, les éléments constitutifs du pneumatique ayant été soumis à une oxydation pendant une durée inconnue. Une telle oxydation peut effectivement avoir conduit à un vieillissement

prématuré du pneumatique notamment en favorisant la propagation de fissures au sein des mélanges caoutchouteux, lesdites fissures ayant été amorcées lors de la pénétration de l'objet.

[0025] Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission d'être en mesure de fournir des pneumatiques moins vulnérables à la présence d'un objet ayant perforé la bande de roulement jusqu'à la cavité du pneumatique, notamment dans le cas de pneumatiques destinés à être utilisés sur des véhicules équipés de dispositifs automatiques de regonflage en cas de perte de pression.

[0026] Ce but a été atteint selon l'invention par un pneumatique à armature de carcasse radiale, constituée d'au moins une couche d'éléments de renforcement métalliques, ledit pneumatique comprenant une armature de sommet, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, ladite bande de roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, ledit pneumatique comprenant une première couche G de mélange polymérique radialement entre l'armature de carcasse et la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet et une deuxième couche S de mélange polymérique axialement au contact de la première couche G de mélange polymérique, au contact d'au moins une couche de sommet de travail et au contact de l'armature de carcasse, ladite deuxième couche S de mélange polymérique s'étendant axialement jusqu'au moins l'extrémité axiale de la bande de roulement, ladite première couche G de mélange polymérique constituant une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur à ladite première couche, la largeur axiale de ladite première couche étant au moins égale à 70 % de la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet et ladite deuxième couche S de mélange polymérique mélange est constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté $\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100.

[0027] Une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 d'un mélange élastomérique chargé signifie que la charge est dispersée dans la matrice élastomère de la composition avec une note de dispersion Z supérieure ou égale à 65.

[0028] Dans la présente description, la dispersion de charge dans une matrice élastomère est caractérisée par la note Z, qui est mesurée, après réticulation, selon la méthode décrite par S. Otto et Al dans Kautschuk Gummi Kunststoffe, 58 Jahrgang, NR 7-8/2005, en accord avec la norme ISO 11345.

- 5 **[0029]** Le calcul de la note Z est basé sur le pourcentage de surface dans laquelle la charge n'est pas dispersée (« % surface non dispersée »), telle que mesurée par l'appareil « disperGRADER+ » fourni avec son mode opératoire et son logiciel d'exploitation « disperDATA » par la société Dynisco selon l'équation :

$$Z = 100 - (\% \text{ surface non dispersée}) / 0.35$$

- 10 **[0030]** Le pourcentage de surface non dispersée est, quant à lui, mesuré grâce à une caméra observant la surface de l'échantillon sous une lumière incidente à 30°. Les points clairs sont associés à de la charge et à des agglomérats, tandis que les points foncés sont associés à la matrice de caoutchouc ; un traitement numérique transforme l'image en une image noir et blanche, et permet la détermination du pourcentage de surface non
15 dispersée, telle que décrite par S.Otto dans le document précité.

- [0031]** Plus la note Z est haute, meilleure est la dispersion de la charge dans la matrice en caoutchouc (une note Z de 100 correspondant à une dispersion parfaite et une note Z de 0 à une dispersion médiocre). On considèrera qu'une note Z supérieure ou égale à 65 correspond à une dispersion satisfaisante de la charge dans la matrice
20 élastomère.

[0032] Les mélanges élastomériques constituant la couche S sont préparés selon des méthodes connues.

- [0033]** Afin d'atteindre une note Z de macrodispersion supérieure ou égale à 65, le mélange élastomérique constituant la couche S peut avantageusement être préparé par
25 formation d'un mélange maître d'élastomère diénique et de charge renforçante.

[0034] Au sens de l'invention, on entend par « mélange maître » (couramment désigné par son nom anglais « masterbatch »), un composite à base d'élastomère dans lequel a été introduite une charge.

5 **[0035]** Il existe différentes méthodes pour obtenir un mélange maître d'élastomère diénique et de charge renforçante. En particulier un type de solution consiste, pour améliorer la dispersion de la charge dans la matrice élastomère, à procéder au mélange de l'élastomère et de la charge en phase « liquide ». Pour ce faire, on a fait appel à un élastomère sous forme de latex qui se présente sous forme de particules d'élastomère dispersées dans l'eau, et à une dispersion aqueuse de la charge, c'est-à-dire une charge
10 dispersée dans de l'eau, couramment appelée « slurry ».

[0036] Ainsi, selon une des variantes de l'invention, le mélange maître est obtenu par mélangeage en phase liquide à partir d'un latex d'élastomère diénique comprenant du caoutchouc naturel et d'une dispersion aqueuse d'une charge comprenant du noir de carbone.

15 **[0037]** Plus préférentiellement encore le mélange maître selon l'invention est obtenu selon les étapes de procédé suivantes, permettant l'obtention d'une très bonne dispersion de la charge dans la matrice élastomère:

- alimenter avec un premier flux continu d'un latex d'élastomère diénique une zone de mélange d'un réacteur de coagulation définissant une zone allongée de
20 coagulation s'étendant entre la zone de mélange et une sortie,

- alimenter ladite zone de mélange du réacteur de coagulation avec un second flux continu d'un fluide comprenant une charge sous pression pour former un mélange avec le latex d'élastomère en mélangeant le premier fluide et le second fluide dans la zone de mélange de manière suffisamment énergique pour
25 coaguler le latex d'élastomère avec la charge avant la sortie, ledit mélange s'écoulant comme un flux continu vers la zone de sortie et ladite charge étant susceptible de coaguler le latex d'élastomère, ,

- récupérer à la sortie du réacteur le coagulum obtenu précédemment sous forme d'un flux continu et le sécher afin de récupérer le mélange maître.

[0038] Un tel procédé de préparation d'un mélange maître en phase liquide est par exemple décrit dans le document WO 97/36724.

5 **[0039]** Avantagement selon l'invention, la liaison élastomère-charge de la deuxième couche S de mélange polymérique est caractérisée par un taux de « bond rubber », mesuré avant réticulation, supérieur à 35%.

[0040] Le test dit de "bound rubber" permet de déterminer la proportion d'élastomère, dans une composition non vulcanisée, qui est associée à la charge renforçante si intimement que cette proportion d'élastomère est insoluble dans les solvants organiques usuels. La connaissance de cette proportion insoluble de caoutchouc, fixée par la charge renforçante au cours du mélangeage, donne une indication quantitative de l'activité renforçante de la charge dans la composition de caoutchouc. Une telle méthode a été décrite par exemple dans la norme NF-T-45-114
10 (juin 1989) appliquée à la détermination du taux d'élastomère lié au noir de carbone.
15

[0041] Ce test, bien connu de l'homme du métier pour caractériser la qualité de renforcement apportée par la charge renforçante, a par exemple été décrit dans les documents suivants: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Vol. 25, No7, p. 327 (1996) ; *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 69, p. 325 (1996).

20 **[0042]** Dans le cas présent, on mesure le taux d'élastomère non extractible au toluène, après un gonflement pendant 15 jours d'un échantillon de composition de caoutchouc (typiquement 300-350 mg) dans ce solvant (par exemple dans 80-100 cm³ de toluène), suivi d'une étape de séchage de 24 heures à 100°C, sous vide, avant pesée de l'échantillon de composition de caoutchouc ainsi traité. De préférence, l'étape de gonflement ci-dessus est conduite à la température ambiante (environ 20°C) et à l'abri de
25 la lumière, et le solvant (toluène) est changé une fois, par exemple après les cinq premiers jours de gonflement. Le taux de "bound rubber" (% en poids) est calculé de manière connue par différence entre le poids initial et le poids final de l'échantillon de

composition de caoutchouc, après prise en compte et élimination, dans le calcul, de la fraction des composants insolubles par nature, autres que l'élastomère, présents initialement dans la composition de caoutchouc.

5 **[0043]** Le facteur de perte $\tan(\delta)$ est une propriété dynamique de la couche de mélange caoutchouteux. Il est mesuré sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoidale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, à une température de 60°C. On effectue un balayage en amplitude de déformation 10 de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte $\tan(\delta)$ mesuré sur le cycle retour. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$.

15 **[0044]** Comme énoncé précédemment, il est connu que la présence d'oxygène conduit à des processus oxydants, des compositions de caoutchouc et/ou des renforts métalliques ou textiles et/ou des interfaces entre ces compositions de caoutchouc et ces renforts.

20 **[0045]** Il est par ailleurs connu pour éviter les problèmes d'oxydation de piéger chimiquement l'oxygène par thermo-oxydation accélérée d'une composition de caoutchouc servant de tampon, disposée entre une source principale d'oxygène et la zone que l'on veut protéger contre les phénomènes d'oxydation. Une telle composition tampon est connue pour être habituellement utilisée entre la gomme formant la couche intérieure du pneumatique et la nappe carcasse pour diminuer la quantité d'oxygène qui arrive au contact de cette nappe en provenance de l'air de gonflage.

25 **[0046]** Les inventeurs ont su mettre en évidence que la présence de ladite première couche G de mélange polymérique radialement entre l'armature de carcasse et la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet avec

les dimensions précitées permet de limiter la propagation des fissures au sein des mélanges polymériques constitutifs du pneumatique dans un grand nombre de cas.

5 **[0047]** Les inventeurs ont encore montré que la deuxième couche S, étant constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté $\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100, présente une cohésion suffisamment élevée pour contribuer à limiter la propagation de fissures amorcées lorsqu'un objet perce la bande de roulement du pneumatique.

10 **[0048]** Au sens de l'invention, un mélange caoutchouteux cohésif est un mélange caoutchouteux notamment robuste à la fissuration. La cohésion d'un mélange est ainsi évaluée par un test de fissuration en fatigue réalisé sur une éprouvette « PS » (pure shear). Il consiste à déterminer, après entaillage de l'éprouvette, la vitesse de propagation de fissure « V_p » (nm/cycle) en fonction du taux de restitution d'énergie « E » (J/m^2). Le domaine expérimental couvert par la mesure est compris dans la plage -
15 20°C et +150°C en température, avec une atmosphère d'air ou d'azote. La sollicitation de l'éprouvette est un déplacement dynamique imposé d'amplitude comprise entre 0.1mm et 10mm sous forme de sollicitation de type impulsionnel (signal « haversine » tangent) avec un temps de repos égal à la durée de l'impulsion ; la fréquence du signal est de l'ordre de 10Hz en moyenne.

20 **[0049]** La mesure comprend 3 parties :

- Une accommodation de l'éprouvette « PS », de 1000 cycles à 27% de déformation.
- une caractérisation énergétique pour déterminer la loi « E » = f (déformation). Le taux de restitution d'énergie « E » est égal à $W_0 \cdot h_0$, avec W_0 = énergie
25 fournie au matériau par cycle et par unité de volume et h_0 = hauteur initiale de l'éprouvette. L'exploitation des acquisitions « force / déplacement » donne ainsi la relation entre « E » et l'amplitude de la sollicitation.

- La mesure de fissuration, après entaillage de l'éprouvette « PS ». Les informations recueillies conduisent à déterminer la vitesse de propagation de la fissure « Vp » en fonction du niveau de sollicitation imposé « E ».

[0050] Les essais réalisés ont montré que la présence de la première couche G de mélange polymérique et de la deuxième couche S conformes à l'invention permet de limiter la propagation d'un grand nombre de fissures initialisées lorsqu'un objet perce le pneumatique. Les essais ont encore montré qu'il est alors possible d'envisager un rechapage des pneumatiques malgré la présence d'un objet ayant perforé le pneumatique après réparation de celui-ci. En effet, les essais ont mis en évidence qu'un pneumatique selon l'invention comportant un objet perforant pouvait rouler au moins 50 % de kilomètres de plus qu'un pneumatique usuel sans laisser apparaître de propagation de fissuration rédhibitoire à un rechapage.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange élastomérique de la première couche S comporte comme charge renforçante au moins un noir de carbone de surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g, employé à un taux compris entre 10 et 50 pce.

[0052] De préférence encore, la charge renforçante du mélange élastomérique de la deuxième couche S comporte comme charge renforçante un coupage de noir de carbone tel que décrit précédemment et d'une charge blanche, le taux global de charge étant compris entre 10 et 60 pce et le ratio noir de carbone sur charge blanche étant supérieur à 2.7.

[0053] Le choix des charges telles que décrites ci-dessus permet encore de conférer des propriétés de cohésion de la deuxième couche S satisfaisantes.

[0054] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la largeur axiale de ladite première couche G est au plus égale à la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet.

[0055] De préférence encore, la largeur axiale de ladite première couche G est au moins égale à 90 % de la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet.

5 **[0056]** Une variante préférée de l'invention prévoit encore que l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite première couche G est supérieure à ϕ , ϕ étant le diamètre des éléments de renforcement de la couche d'armature de sommet radialement la plus intérieure.

[0057] De préférence encore, l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite première couche G est inférieure à 3ϕ .

10 **[0058]** De telles épaisseurs conduisent à un dimensionnement de la première couche G de mélange polymérique offrant un compromis entre le surcoût lié au mélange polymérique et la propagation des fissures amorcées lors de la perforation par l'objet.

15 **[0059]** En effet, de tels mélanges polymériques constitutifs de la première couche G présentant un coût non négligeable, une taille limitée d'une telle première couche G conformément à l'invention autorise des gains significatifs en espérance de rechapage pour un surcoût initial tout à fait acceptable.

20 **[0060]** Avantagement selon l'invention, l'épaisseur de ladite première couche G, mesurée selon la direction radiale, est supérieure à 1 mm et de préférence supérieure à 1.4 mm. Les inventeurs ont su mettre en évidence que de telles épaisseurs assuraient une limitation de la propagation des fissures dans la plupart des incidents pouvant survenir par perçage de la bande de roulement par un objet tel qu'un clou ou un boulon.

[0061] De préférence encore selon l'invention, le mélange polymérique constitutif de la première couche G susceptibles de constituer des zones tampon prévues pour piéger l'oxygène, comporte un sel métallique qui catalyse l'oxydation.

25 **[0062]** Avantagement encore, le sel métallique est un sel de cobalt.

[0063] Ce sel a pour effet d'activer la décomposition homolytique des hydroperoxydes générés lors du vieillissement provoqué par les phénomènes d'oxydation précités. Ce sel est introduit de préférence dans une quantité de 0,2 à 0,3 partie en poids en équivalent cobalt pour 100 parties en poids de l'élastomère dans la composition tampon. On augmente ainsi de 50 à 100 % environ la quantité d'oxygène qui peut être piégée par cette composition tampon, par rapport à la même composition dépourvue de sel de cobalt.

[0064] Le document de brevet européen EP-A-507 207 décrit par exemple des mélanges polymériques comprenant un sel de métal de transition prévu pour activer la fixation d'oxygène. Comme proposé ci-dessus, les sels métalliques qui sont décrits à titre préférentiel sont des sels de cobalt. A titre subsidiaire, d'autres métaux tels que le manganèse et le fer sont également envisagés.

[0065] Les documents de brevet internationaux WO-A-99/24502 et WO-A-00/68309 et la demande de brevet européen EP 1 215 232 décrivent des pneumatiques comportant une zone tampon entre le mélange polymérique formant la cavité du pneumatique et l'armature de carcasse. Ces zones tampon sont formées de mélanges polymériques comprenant au moins un sel de fer (III) spécifique prévu pour activer l'oxydation dans ladite composition. Ces produits sont obtenus en incorporant par travail mécanique ledit sel à l'élastomère ou aux élastomères que comprennent lesdits mélanges, pour l'obtention de ladite zone tampon.

[0066] Dans le document WO-A-99/24502, ledit sel appartient au groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et par les sels de fer (III) d'acides carboxyliques répondant à la formule $\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3$, où n peut aller de 6 à 23.

[0067] Dans le document WO-A-00/68309, ledit sel est un sel de fer (III) d'un acide carboxylique répondant à la formule $\text{Fe}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)_3$, où n peut aller de 2 à 5.

[0068] Dans le document EP 1 215 232, ledit sel est un sel de fer (III) d'un acide aromatique mono-carboxylique comportant un ou plusieurs cycles aromatiques.

[0069] Les pneumatiques décrits dans ces trois documents permettent par ailleurs une réduction des pertes hystérétiques dans la zone tampon, en comparaison d'une zone tampon réalisé par exemple avec un sel de cobalt. La sélection de ces sels de fer (III) spécifiques permet en outre de réduire les phénomènes d'auto-échauffement lors du roulage et donc améliore la durée de vie du pneumatique. En outre, elle contribue à diminuer la résistance au roulement.

[0070] Les zones tampons décrites dans ces documents correspondent à des mélanges polymériques permettant de bloquer l'éventuelle migration de l'oxygène provenant de la cavité, cet oxygène traversant tout d'abord une couche formant la cavité du pneumatique quasi-étanche, habituellement constituée de butyl.

[0071] Les inventeurs ont encore su mettre en évidence que ce type de mélange polymérique destiné à bloquer des traces d'oxygène pouvait également avoir pour fonction de bloquer la présence d'oxygène amené par drainage le long du corps étranger venu perforer le pneumatique jusqu'à la cavité de celui-ci depuis la bande de roulement de celui-ci, ledit oxygène étant alors présent avec une pression correspondant à celle de gonflage.

[0072] Les inventeurs ont encore montré que l'augmentation du module d'élasticité d'un tel mélange polymérique comportant un sel métallique par rapport à un mélange polymérique n'en comportant pas est acceptable. En effet, la présence d'une couche d'un mélange polymérique entre l'armature de carcasse et l'armature de sommet peut jouer le rôle d'amortisseur de chocs pour préserver l'intégrité des éléments de renforcement des différentes couches constitutives du pneumatique. La légère augmentation du module d'élasticité liée à la présence d'un sel métallique permet à la première couche de conserver ce rôle d'amortisseur de chocs.

[0073] Selon une variante de réalisation de l'invention, la largeur axiale de ladite première couche de mélange polymérique est égale à la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet.

[0074] Selon cette variante de réalisation de l'invention, ladite première couche G de mélange polymérique constitue avantageusement la couche de calandrage radialement intérieure de la couche de l'armature de sommet radialement la plus intérieure.

5 **[0075]** Une couche d'éléments de renforcement est constituée d'un ensemble d'éléments de renforcement contenus entre deux couches de mélanges polymériques, dite couches de calandrages.

10 **[0076]** L'épaisseur de la couche de calandrage radialement intérieure de la couche de l'armature de sommet radialement la plus intérieure est alors définie de sorte que l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale depuis le point radialement le plus intérieur d'un câble vers la surface radialement intérieure de ladite couche de calandrage, correspond à l'épaisseur précitée de ladite première couche. En d'autres termes, la couche de calandrage est prévue avec une épaisseur supérieure aux épaisseurs de couches de calandrage usuelles de sorte que son épaisseur, mesurée selon la direction radiale, au dos des câbles satisfait les relations énoncées précédemment et notamment
15 doit être comprise entre une fois et trois fois le diamètre des éléments de renforcement de la couche radialement la plus intérieure. L'épaisseur de la couche de calandrage mesurée au dos des câbles qui est ainsi avantageusement d'au moins 1 mm est de l'ordre d'au moins quatre fois les épaisseurs obtenues avec des couches de calandrage plus usuelles.

20 **[0077]** En outre, ce mode de réalisation peut conduire à une variante dans le procédé de fabrication du pneumatique lorsque ladite première couche G de mélange polymérique correspond à la couche de calandrage radialement intérieure de la couche de l'armature de sommet radialement la plus intérieure. Il est en effet possible de préparer une couche d'éléments de renforcement comportant deux couches de calandrage
25 différentes de part leur nature et de part leur épaisseur. Une telle couche d'élément de renforcement peut alors être la couche radialement la plus intérieure du pneumatique. En termes de procédé, il est alors possible d'éliminer l'étape dans le processus de fabrication correspondant à la pose de ladite première couche de mélange polymérique.

[0078] Selon une variante de l'invention, la deuxième couche S de mélange polymérique constitue une autre zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur à ladite deuxième couche S comportant avantageusement un sel métallique qui catalyse l'oxydation.

5 **[0079]** Une autre variante de réalisation de l'invention prévoit selon ce même modèle que la première couche G de mélange polymérique est constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté $\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100.

10 **[0080]** Selon cette autre variante de réalisation de l'invention, le mélange élastomérique de la première couche G comporte avantageusement comme charge renforçante au moins du noir de carbone employé à un taux compris entre 10 et 50 pce et présentant une surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g.

15 **[0081]** Avantageusement encore selon cette autre variante de réalisation de l'invention, le mélange élastomérique de la première couche G comporte comme un coupage de noir de carbone, de surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g, et d'une charge blanche, la charge renforçante étant employée à un taux compris entre 10 et 60 pce, et le ratio de noir de carbone sur charge blanche étant supérieur à 2.7.

20 **[0082]** Selon un mode de réalisation de l'invention, l'armature de sommet du pneumatique est formée d'au moins deux couches de sommet de travail d'éléments de renforcement inextensibles, croisés d'une couche à l'autre en faisant avec la direction circonférentielle des angles compris entre 10° et 45°.

25 **[0083]** Selon d'autres modes de réalisation de l'invention, l'armature de sommet comporte encore au moins une couche d'éléments de renforcement circonférentiels.

[0084] Une réalisation de l'invention prévoit encore que l'armature de sommet est complétée radialement à l'extérieur par au moins une couche supplémentaire, dite de

protection, d'éléments de renforcement dits élastiques, orientés par rapport à la direction circonférentielle avec un angle compris entre 10° et 45° et de même sens que l'angle formé par les éléments inextensibles de la couche de travail qui lui est radialement adjacente.

5 **[0085]** Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention évoqué précédemment, l'armature de sommet peut encore être complétée, radialement à l'intérieur entre l'armature de carcasse et la couche de travail radialement intérieure la plus proche de ladite armature de carcasse, par une couche de triangulation d'éléments de renforcement inextensibles métalliques en acier faisant, avec la direction circonférentielle,
10 un angle supérieur à 60° et de même sens que celui de l'angle formé par les éléments de renforcement de la couche radialement la plus proche de l'armature de carcasse.

[0086] D'autres détails et caractéristiques avantageux de l'invention ressortiront ci-après de la description d'exemples de réalisation de l'invention en référence aux figures 1 et 2 qui représentent :

- 15
- figure1, une vue méridienne d'un schéma d'un pneumatique selon l'invention,
 - figure2, une représentation schématique d'une demi-vue du pneumatique de la figure1, qui se prolonge de manière symétrique par rapport à l'axe XX' qui représente le plan médian circonférentiel, ou plan équatorial,

20 **[0087]** Les figures ne sont pas représentées à l'échelle pour en simplifier la compréhension.

[0088] Sur la figure 1, le pneumatique 1, de dimension 275/80 R 22.5, comprend une armature de carcasse radiale 2 ancrée dans deux bourrelets 3, autour de tringles 4. L'armature de carcasse 2 est formée d'une seule couche de câbles métalliques. L'armature de carcasse 2 est frettée par une armature de sommet 5, elle-même coiffée
25 d'une bande de roulement 6.

[0089] Les zones basses et bourrelets du pneumatique 1 ne sont notamment pas représentés sur la figure 2.

[0090] Sur la figure 2, l'armature de sommet 5 est formée radialement de l'intérieur à l'extérieur :

- 5 - d'une couche de triangulation 51 formée de câbles métalliques inextensibles 9.28 non frettés, continus sur toute la largeur de la nappe, orientés d'un angle égal à 65°,
- d'une première couche de travail 52 formée de câbles métalliques inextensibles 11.35 non frettés, continus sur toute la largeur de la nappe, orientés d'un angle égal à 18°,
- 10 - d'une seconde couche de travail 53 formée de câbles métalliques inextensibles 11.35 non frettés, continus sur toute la largeur de la nappe, orientés d'un angle égal à 18° et croisés aux câbles métalliques de la première couche de travail,
- d'une couche de protection 54 formée de câbles métalliques élastiques 6.35 non frettés, continus sur toute la largeur de la nappe, orientés d'un angle égal à 18° dans le même sens que les câbles métalliques de la couche de travail 53.

15 **[0091]** Conformément à l'invention, radialement entre l'armature de carcasse 2 et la couche de triangulation 51, on trouve la première couche G de mélange polymérique qui forme une zone tampon pour piéger l'oxygène pouvant notamment provenir de la cavité du pneumatique 1 lorsqu'un objet tel qu'un clou ou boulon vient percer la bande de roulement 6 et traverse le pneumatique jusqu'à la cavité.

20 **[0092]** L'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite couche de mélange polymérique G est égale à 1.5 mm. Le diamètre des câbles de la couche de triangulation 51 étant égal à 1.07 mm, l'épaisseur de ladite couche de mélange polymérique G est bien comprise entre une fois et trois le diamètre de ces câbles.

25 **[0093]** Comme expliqué précédemment, lorsqu'un tel objet vient perforer le pneumatique et reste en place, la fuite d'air est limitée puisque l'objet obture le trou qu'il a formé. Une telle fuite peut être quasi-invisible pour le conducteur. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le véhicule est équipé d'un dispositif de regonflage automatique des pneumatiques pour maintenir une pression de consigne.

[0094] Dans de nombreux cas, si cette légère fuite d'air n'est pas visible, elle conduit à la présence de passage d'air, voire à la formation de poche d'air au sein des masses polymériques constitutives du pneumatique favorisant notamment la propagation des fissures amorcées lors de la pénétration de l'objet. Ce phénomène est d'autant plus important que l'air présent est sensiblement à la pression de l'air de gonflage et ainsi de l'ordre de 8 à 9 bars pour un pneumatique équipant un véhicule de type poids-lourd.

[0095] Conformément à l'invention également, une deuxième couche S de mélange polymérique est positionnée au contact de la première couche de mélange polymérique, au contact de l'armature de carcasse et son extrémité axialement extérieure 9 s'étend axialement au-delà de l'extrémité axiale 10 de la bande de roulement 6. Cette deuxième couche S de mélange polymérique présente une bonne cohésion et des propriétés hystériques relativement faibles. La bonne cohésion de cette deuxième couche S permet conformément à l'invention de contribuer également à diminuer les vitesses de propagation des fissures.

[0096] Des essais de roulage ont été effectués avec un pneumatique selon l'invention comparés à un pneumatique de référence dont l'architecture est identique mais dont les couches de mélanges polymériques G et S diffèrent.

[0097] Les différents mélanges utilisés sont listés ci-après.

	Mélange 1	Mélange 2
NR	100	100
Noir N330	35	
Noir N234		35
Silice 165G		5
Antioxydant (6PPD)	0,7	1.7
Acide stéarique	1,4	0.5
Oxyde de zinc	2,1	5

21

soufre	2,15	3.13
Accélérateur CBS	1	1.10
Retardateur CTP PVI)	0,08	
MA ₁₀ (MPa)	3,4	3.5
tan(δ) _{max}	0,074	0.080
P60 (%)	11,3	12
G* 10% à 60°C (cycle retour)	1,25	1.43
Note Z	60	65
Bound rubber	27.5	48.1

[0098] Les valeurs des constituants sont exprimées en pce (parties en poids pour cent parties d'élastomères).

[0099] Pour chacun des mélanges, le tableau qui suit donne la vitesse de propagation de fissure « Vp » (nm/cycle) en fonction du taux de restitution d'énergie « E » (J/m²) sur des échantillons vieillis préalablement pendant 14 jours à 77°C sous air. Les mesures ont été réalisées à 60°C sous air.

	Mélange 1	Mélange 2
E = 500 J/m ²	3.3	1.6
E = 800 J/m ²	6.7	3.2
E = 1100 J/m ²	13.9	7.1

[00100] Le pneumatique de référence comporte des couches G et S constituées du même mélange polymérique correspondant au mélange 1.

[00101] Le pneumatique selon l'invention comporte d'une part une première couche G comportant un sel de cobalt ; il s'agit du mélange 1 comportant en outre 1 pce d'hydroxyde de cobalt. D'autre part, le pneumatique selon l'invention comporte une deuxième couche S constituée du mélange 2.

[00102] Avant d'effectuer les essais, les pneumatiques subissent un prétraitement consistant d'une part en une usure artificielle de la bande de roulement jusqu'aux témoins d'usure et d'autre part, un vieillissement accéléré en étuve dans des conditions sévères en termes de température et de teneur en oxygène dans l'air de gonflage.

5 **[00103]** Par ailleurs, les pneumatiques sont percés à l'aide d'un clou d'un diamètre de 3 mm depuis la bande de roulement jusqu'à la cavité du pneumatique en passant par la couche G, le clou étant ensuite maintenu en place lors des essais.

[00104] Les essais sont réalisés dans des conditions de charge et vitesse définies pour conduire à une dégradation du pneumatique de référence correspondant à un état dudit pneumatique interdisant son rechapage après 15000 kilomètres parcourus dans lesdites conditions de ce test.

10

[00105] Les essais réalisés avec le pneumatique selon l'invention dans les mêmes conditions ont permis d'effectuer un roulage de plus de 25000 kilomètres, le pneumatique pouvant être rechapé après bien entendu réparation des dommages occasionnés par le clou.

15

REVENDEICATIONS

1 – Pneumatique à armature de carcasse radiale, constituée d'au moins une couche
5 d'éléments de renforcement métalliques, ledit pneumatique comprenant une armature de
sommets, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, ladite bande de
roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, ledit
pneumatique comprenant une première couche G de mélange polymérique radialement entre
10 l'armature de carcasse et la couche d'éléments de renforcement radialement la plus
intérieure de l'armature de sommets, et une deuxième couche S de mélange polymérique
axialement au contact de la première couche G de mélange polymérique, au contact d'au
moins une couche de sommets de travail et au contact de l'armature de carcasse, ladite
deuxième couche S de mélange polymérique s'étendant axialement jusqu'au moins
15 l'extrémité axiale de la bande de roulement, **caractérisé en ce que** ladite première couche G
de mélange polymérique constitue une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur
à ladite première couche, **en ce que** la largeur axiale de ladite première couche G est au
moins égale à 70 % de la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la
plus intérieure de l'armature de sommets et **en ce que** ladite deuxième couche S de mélange
20 polymérique mélange est constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note
Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté
 $\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100.

2 - Pneumatique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange élastomérique
de la deuxième couche S comporte comme charge renforçante au moins du noir de carbone
employé à un taux compris entre 10 et 50 pce, et **en ce que** le noir de carbone présente une
25 surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120
m²/g.

3 – Pneumatique selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le mélange
élastomérique de la deuxième couche S comporte comme charge renforçante un coupage de

noir de carbone, de surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g, et d'une charge blanche, **en ce que** la charge renforçante est employée à un taux compris entre 10 et 60 pce, et **en ce que** le ratio de noir de carbone sur charge blanche est supérieur à 2.7.

5 **4** – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la largeur axiale de ladite première couche G est au plus égale à la largeur de la couche d'éléments de renforcement radialement la plus intérieure de l'armature de sommet.

5 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite première couche G est supérieure à ϕ , ϕ étant le diamètre des éléments de renforcement de la couche d'armature de sommet radialement la plus intérieure.

6 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite première couche G est inférieure à 3ϕ , ϕ étant le diamètre des éléments de renforcement de la couche d'armature de sommet radialement la plus intérieure.

7 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur, mesurée selon la direction radiale, de ladite première couche G est supérieure à 1 mm, et de préférence supérieure à 1.4 mm.

8 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite première couche G de mélange polymérique constitue la couche de calandrage radialement intérieure de la couche de l'armature de sommet radialement la plus intérieure.

9 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite première couche G de mélange polymérique constituant une zone tampon comporte un sel métallique.

25 **10** – Pneumatique selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le sel métallique est un sel de cobalt.

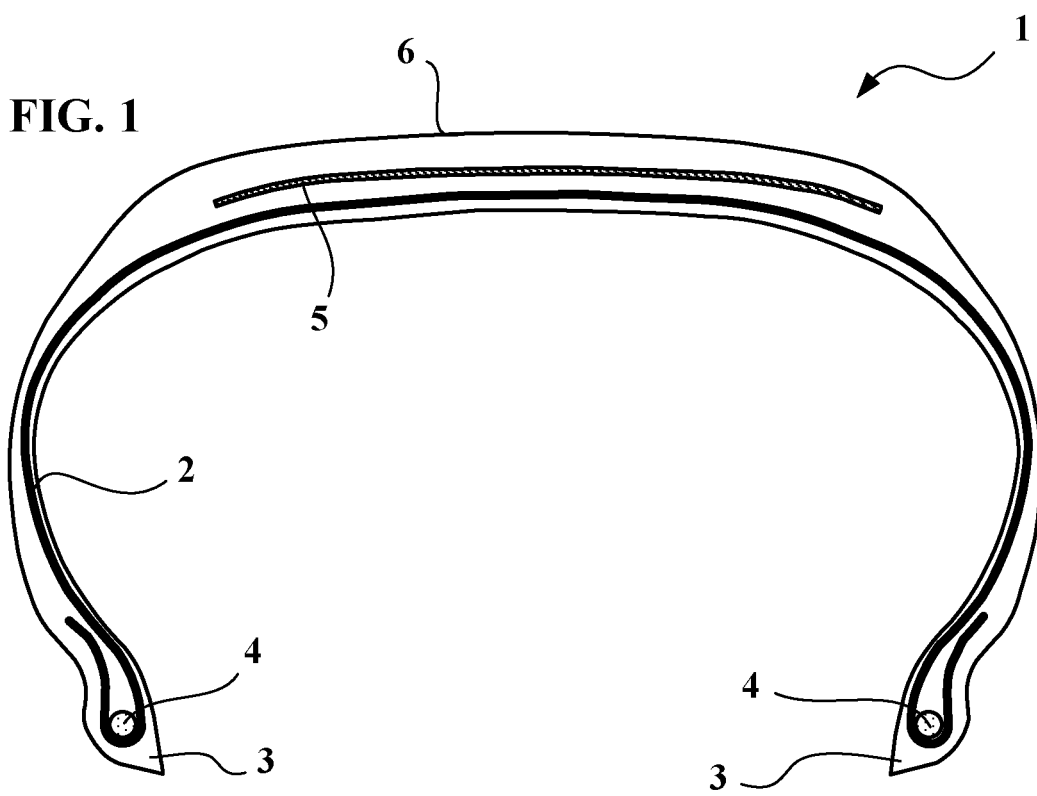
11 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la deuxième couche S de mélange polymérique constitue une zone tampon prévue pour piéger l'oxygène extérieur à ladite deuxième couche.

12 – Pneumatique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite première couche G de mélange polymérique est constituée d'un mélange élastomérique chargé présentant une note Z de macro dispersion supérieure ou égale à 65 et une valeur maximale de $\tan(\delta)$, noté $\tan(\delta)_{\max}$, inférieure à 0.100.

13 - Pneumatique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le mélange élastomérique de la première couche G comporte comme charge renforçante au moins du noir de carbone employé à un taux compris entre 10 et 50 pce, et **en ce que** le noir de carbone présente une surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g.

14 – Pneumatique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le mélange élastomérique de la première couche G comporte comme charge renforçante un coupage de noir de carbone, de surface spécifique BET supérieure à 90 m²/g et de préférence supérieure ou égale à 120 m²/g, et d'une charge blanche, **en ce que** la charge renforçante est employée à un taux compris entre 10 et 60 pce, et **en ce que** le ratio de noir de carbone sur charge blanche est supérieur à 2.7.

1/2



2/2

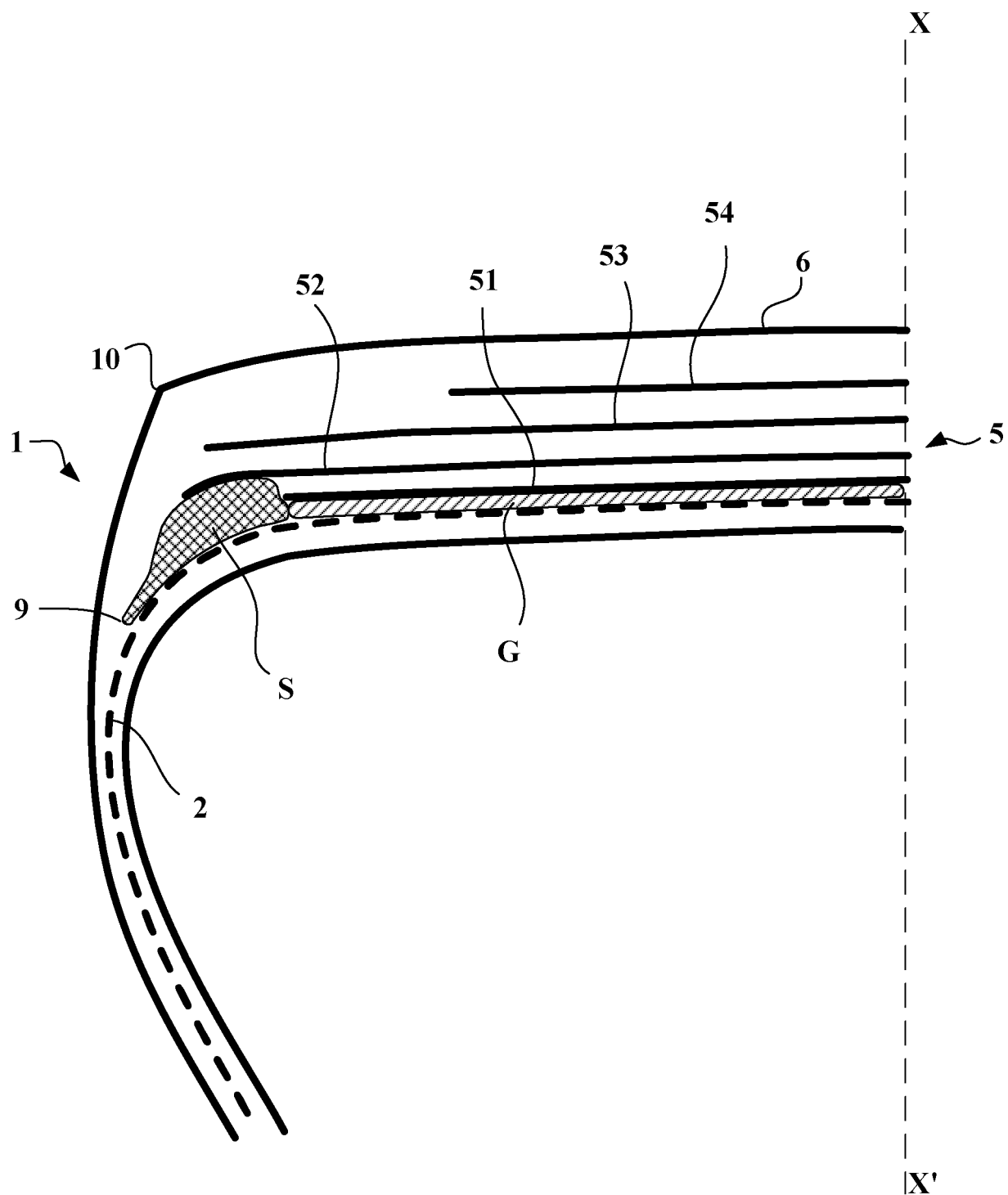


FIG. 2



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 798850
FR 1455975

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 2012/052522 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; REHAB HICHEM [FR]; D0) 26 avril 2012 (2012-04-26) * alinéas [0068] - [0074]; figures 1,2 * -----	1-14	B60C9/18 B60C1/00
A	FR 2 887 807 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 5 janvier 2007 (2007-01-05) * page 17, ligne 5 - page 20, ligne 9; figures 1,5 * -----	1-14	
A	EP 0 785 096 A1 (PIRELLI [IT]) 23 juillet 1997 (1997-07-23) * page 4, ligne 4 - page 6, ligne 27; figure 1 * -----	1-14	
A	WO 2012/069603 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; BECHON HERVE [FR]; F0) 31 mai 2012 (2012-05-31) * alinéas [0022] - [0024] * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B60C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 mars 2015		Buergo, Javier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1455975 FA 798850**

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 12-03-2015

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 2012052522 A1	26-04-2012	CN 103167958 A	19-06-2013
		EP 2629988 A1	28-08-2013
		FR 2966384 A1	27-04-2012
		JP 2013542125 A	21-11-2013
		US 2013220509 A1	29-08-2013
		WO 2012052522 A1	26-04-2012

FR 2887807 A1	05-01-2007	BR PI0612388 A2	24-04-2012
		CA 2611202 A1	11-01-2007
		CN 101213086 A	02-07-2008
		EP 1899175 A1	19-03-2008
		FR 2887807 A1	05-01-2007
		JP 4902650 B2	21-03-2012
		JP 2008544910 A	11-12-2008
		US 2009107606 A1	30-04-2009
		WO 2007003558 A1	11-01-2007

EP 0785096 A1	23-07-1997	AR 005662 A1	14-07-1999
		AT 200057 T	15-04-2001
		BR 9700120 A	22-09-1998
		CZ 9700138 A3	13-08-1997
		DE 69704382 D1	03-05-2001
		DE 69704382 T2	31-10-2001
		DK 0785096 T3	30-07-2001
		EG 21204 A	31-01-2001
		EP 0785096 A1	23-07-1997
		ES 2157485 T3	16-08-2001
		GR 3036118 T3	28-09-2001
		IL 120033 A	28-09-2000
		IT 1281685 B1	26-02-1998
		JP 3925974 B2	06-06-2007
		JP H09328002 A	22-12-1997
		SK 7897 A3	06-08-1997
		TR 9700038 A2	21-08-1997
		TW 521713 U	21-02-2003
		US 5904197 A	18-05-1999
ZA 9700440 A	21-07-1997		

WO 2012069603 A1	31-05-2012	CN 103228465 A	31-07-2013
		EA 201390773 A1	30-09-2013
		EP 2643171 A1	02-10-2013
		FR 2967940 A1	01-06-2012
		JP 2013543815 A	09-12-2013
		US 2013340905 A1	26-12-2013
		WO 2012069603 A1	31-05-2012
