

(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  
26 mai 2017 (26.05.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2017/085423 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
B60C 11/00 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)  
B60C 1/00 (2006.01)

F35/Ladoux -, 23 place des Carmes-Déchaux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2016/053011

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
18 novembre 2016 (18.11.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
15/61131 19 novembre 2015 (19.11.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 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), eurasiatique (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 : JOULIN, Emmanuel; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63030 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). ARAUJO DA SILVA, José-Carlos; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9 (FR).

Publiée :

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

(74) Mandataire : MILLANVOIS, Patrick; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin - Sce DGD/PI -

(54) Title : TREAD FOR AN AIRCRAFT TYRE

(54) Titre : BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE D'AVION

(57) Abstract : The present invention relates to an aircraft tyre and, in particular, the tread thereof. The tread (2), of axial width L, comprises: a middle portion (3) having an axial width  $L_C$  that is at least equal to 50% and at most equal to 80% of the axial width L of the tread, formed by a middle rubber composition; and two side portions (41, 42) positioned axially on each side of the middle portion (3), each side portion having an axial width ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) that is at least equal to 10% and at most equal to 25% of the axial width L of the tread, and each being formed by a side rubber composition. According to the invention, the middle rubber composition comprises at least 50 phr of a first diene elastomer, a reinforcing filler, and a cross-linking system. The first diene elastomer comprises ethylene units and diene units comprising a carbon-carbon double bond, said units being distributed statistically within the first diene elastomer, and said ethylene units representing at least 50 mol.-% of all of the monomer units of the first diene elastomer.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un pneumatique pour avion, et, en particulier, sa bande de roulement. La bande de roulement (2), ayant une largeur axiale L, comprend une partie médiane (3) ayant une largeur axiale  $L_C$  au moins égale à 50% et au plus égale à 80% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituée par une composition de caoutchouc médiane, et deux parties latérales (41, 42), positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane (3), ayant chacune une largeur axiale ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) au moins égale à 10% et au plus égale à 25% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituées chacune par une composition de caoutchouc latérale. Selon l'invention, la composition de caoutchouc médiane comprend au moins 50 pce d'un premier élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel premier élastomère diénique comprend des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein du premier élastomère diénique, les unités éthylène représentant au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères du premier élastomère diénique.



WO 2017/085423 A1

**BANDE DE ROULEMENT POUR PNEUMATIQUE D'AVION**

[0001] La présente invention a pour objet un pneumatique pour avion, et, en particulier, la bande de roulement d'un pneumatique pour avion.

5 [0002] Un pneumatique pour avion est caractérisé par un usage à pression, charge et vitesse élevées. A titre d'exemple, un pneumatique pour avion de dimension 46x17R20, destiné à équiper un avion commercial, peut être utilisé à une pression égale à 15.3 bars, une charge statique égale à 21 tonnes et une vitesse maximale égale à 360 km/h. De façon générale, un pneumatique pour avion est utilisé à une pression supérieure à 9 bars  
10 et à un taux de flèche au moins égal à 32%. La pression d'utilisation est définie, par exemple, par la norme de la Tire and Rim Association (TRA). Le taux de flèche d'un pneumatique est, par définition, sa 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 les conditions de pression et de charge recommandées, par exemple, par  
15 la norme de la TRA. Elle est exprimée sous la forme d'une flèche relative, définie par le rapport de cette variation de la hauteur radiale du pneumatique sur la moitié de la différence entre le diamètre extérieur du pneumatique et le diamètre maximum de la jante mesuré sur le rebord de jante. Le diamètre extérieur du pneumatique est mesuré en statique dans un état non chargé gonflé à la pression recommandée.

20 [0003] Un pneumatique ayant une géométrie de révolution par rapport à un axe de rotation, la géométrie du pneumatique est généralement décrite dans un plan méridien contenant l'axe de rotation du pneumatique. Pour un plan méridien donné, les directions radiale, axiale et circonférentielle désignent respectivement les directions perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique, parallèle à l'axe de rotation du  
25 pneumatique et perpendiculaire au plan méridien. Les expressions « radialement », « axialement » et « circonférentiellement » signifient respectivement « selon la direction radiale », « selon la direction axiale » et « selon la direction circonférentielle ».

[0004] La bande de roulement est la partie du pneumatique destinée à venir en contact avec le sol par l'intermédiaire d'une surface de roulement et s'étendant  
30 radialement depuis une surface de fond jusqu'à la surface de roulement, axialement depuis un premier bord jusqu'à un deuxième bord de bande de roulement définissant la

- 2 -

largeur axiale de la bande de roulement, et circonférentiellement sur toute la périphérie du pneumatique. Par convention, la largeur axiale de la bande de roulement est définie comme la largeur de l'aire de contact entre la bande de roulement et le sol, mesuré selon la droite axiale passant par le centre de l'aire de contact, lorsque le pneumatique neuf est  
5 soumis aux conditions de charge et de pression recommandées par la norme de la TRA. La bande de roulement est généralement constituée d'éléments en relief séparés par des creux. Dans le cas d'un pneumatique pour avion, les éléments en relief sont le plus souvent des nervures circonférentielles continues sur toute la circonférence du pneumatique et séparées par des creux ou sillons circonférentiels. La bande de  
10 roulement, qui est la partie usante du pneumatique, comprend au moins une composition de caoutchouc, le plus souvent à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone, ces deux éléments principaux conférant à la composition de caoutchouc les propriétés mécaniques nécessaires aux conditions d'usage d'un pneumatique pour avion. En plus de ces éléments principaux, une telle composition de caoutchouc  
15 comprend classiquement un système de vulcanisation et des agents de protection.

**[0005]** Radialement à l'intérieur de la bande de roulement, un pneumatique de type radial comprend une armature de renforcement, constituée d'une armature de sommet et d'une armature de carcasse radiale radialement intérieure à l'armature de sommet. L'armature de sommet comprend au moins une couche de sommet constituée par des  
20 éléments de renforcement ou renforts enrobés par un mélange élastomérique et parallèles entre eux. L'armature de carcasse radiale comprend au moins une couche de carcasse constituée par des renforts enrobés par un mélange élastomérique, parallèles entre eux et orientés sensiblement radialement, c'est-à-dire formant, avec la direction circonférentielle, un angle compris entre 85° et 95°. Les renforts des couches de sommet  
25 et de carcasse, pour les pneumatiques d'avion, sont le plus souvent des renforts textiles, en polyamide aliphatique, tel que le nylon, en polyamide aromatique, tel que l'aramide, ou en matériau hybride combinant, par exemple, un polyamide aliphatique et un polyamide aromatique.

**[0006]** Sur les pneumatiques pour avion, il a été constaté la présence d'une usure non  
30 uniforme de la bande de roulement, appelée usure irrégulière, résultant des sollicitations au cours des différentes phases de vie du pneumatique: décollage, roulage et

atterrissage. Il a été plus particulièrement mis en évidence une usure différentielle de la bande roulement entre une partie médiane et les deux parties latérales de la bande de roulement, axialement extérieures à la partie médiane, l'usure de cette partie médiane étant plus importante. L'usure différentielle de la partie médiane de la bande de roulement entraîne une limitation de la durée de vie du pneumatique, donc de son utilisation et son retrait prématuré, bien que la bande de roulement ne présente généralement qu'une relativement faible usure des parties latérales de la bande de roulement : ce qui est pénalisant sur le plan économique.

**[0007]** L'homme du métier a mis en évidence deux types d'usure selon la phase de vie du pneumatique. A l'atterrissage, la partie médiane de la bande de roulement, ayant une largeur axiale au moins égale à 50% et au plus égale à 80% de la largeur axiale totale de la bande de roulement et entrant en contact avec le sol, est soumise à une usure appelée « usure toucher », résultant d'un important échauffement thermique, au moment de l'entrée en contact de la surface de roulement avec le sol, en raison du différentiel de vitesses entre la vitesse de rotation du pneumatique et la vitesse de l'avion. En phase de roulage au sol ou « phase taxi », avant le décollage ou après l'atterrissage, les parties latérales de la bande roulement, positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane et ayant chacune une largeur axiale au moins égale à 10% et au plus égale à 25% de la largeur axiale totale de la bande de roulement, sont soumises à une usure appelée « usure taxi », résultant des efforts freineurs exercés sur ces parties latérales du fait de leur vitesse de rotation supérieure à celle de la partie médiane. Ainsi la bande de roulement est principalement usée au niveau de sa partie médiane, à l'atterrissage, et au niveau de ses parties latérales, en phase taxi.

**[0008]** Pour résoudre le problème d'usure irrégulière spécifique aux pneumatiques pour avion, l'homme du métier a cherché, selon une première voie d'action, à optimiser le profil méridien gonflé de la surface de roulement, ce profil méridien étant la coupe méridienne de la surface de roulement d'un pneumatique neuf gonflé à sa pression nominale et non chargé, sans prise en compte des sillons circonférentiels. Optimiser ce profil méridien gonflé, c'est-à-dire sa forme géométrique, permet d'optimiser la forme géométrique de la surface de contact du pneumatique avec le sol et, par conséquent, la répartition des contraintes mécaniques dans cette surface de contact et donc d'agir sur

l'usure de la bande de roulement. Par exemple, les documents EP 1163120, EP 1381525, EP 1477333 et EP 2310213 décrivent des solutions visant une optimisation du profil gonflé de la surface de roulement, en agissant sur les rigidités d'extension des couches de sommet et/ou de carcasse, ou sur des différentiels de rigidités d'extension  
5 entre la partie médiane et les parties latérales des couches de sommet, ou encore sur un profil optimisé de couche de sommet avec une partie médiane concave. Toutes ces solutions sont basées sur des évolutions de matériau et/ou de géométrie des couches de sommet.

**[0009]** Une autre voie d'action sur l'usure d'un pneumatique pour avion est  
10 l'optimisation de la ou des compositions de caoutchouc constitutives de la bande de roulement. En effet l'usure dépend également de la ou des compositions de caoutchouc constitutives de la bande de roulement et de leur sensibilité à l'abrasion, caractérisées en particulier par leur cohésion, la cohésion dépendant de la composition chimique.

**[0010]** Les inventeurs se sont donnés pour objectif, par rapport à un pneumatique  
15 d'avion de l'état de la technique, d'augmenter la résistance à l'usure touchant de la partie médiane de la bande de roulement, lors des phases d'atterrissage, tout en conservant le même niveau de résistance à l'usure taxi des parties latérales de la bande de roulement, lors des phases taxi, en agissant sur la ou les compositions de caoutchouc des diverses parties de la bande de roulement.

**[0011]** Cet objectif a été atteint, selon l'invention, par un pneumatique pour avion  
20 comprenant une bande de roulement ayant une largeur axiale  $L$ , la bande de roulement comprenant :

-une partie médiane ayant une largeur axiale  $L_C$  au moins égale à 50% et au plus égale à 80% de la largeur axiale  $L$  de la bande de roulement et constituée par une composition  
25 de caoutchouc médiane,

-et deux parties latérales, positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane, ayant chacune une largeur axiale au moins égale à 10% et au plus égale à 25% de la largeur axiale  $L$  de la bande de roulement et constituées chacune par une composition de caoutchouc latérale,

30 -la composition de caoutchouc médiane comprenant au moins un premier élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel premier

élastomère diénique comprend des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein du premier élastomère diénique, les unités éthylène représentant au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères du premier élastomère diénique.

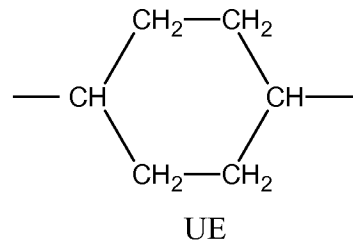
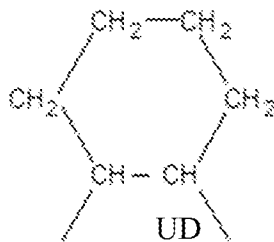
5 [0012] Il est à noter que les parties latérales de la bande de roulement peuvent avoir des largeurs axiales différentes et/ou ont des compositions de caoutchouc latérales différentes, même si, préférentiellement, les largeurs axiales des parties latérales sont identiques et si leurs compositions de caoutchouc latérales sont également identiques.

[0013] Une teneur en masse ou taux d'un premier élastomère diénique au moins  
10 égale à 50 pce (50 parties pour cent parties d'élastomère) signifie que ce premier élastomère diénique est l'élastomère majoritaire dans la composition de caoutchouc médiane. Ce taux en élastomère diénique majoritaire apporte une forte contribution à la résistance à l'usure toucher de la partie médiane de la bande de roulement.

[0014] Préférentiellement, la composition de caoutchouc médiane comprend au  
15 moins 60 pce d'un premier élastomère diénique de partie médiane.

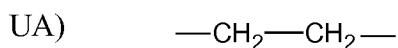
[0015] Selon un premier mode de réalisation, le premier élastomère diénique est un copolymère comprenant des unités éthylène, des unités butadiène et des unités de structure cyclique choisies parmi les motifs de formule UD et de formule UE,

20



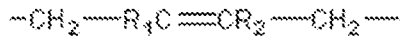
[0016] Alors que le motif de l'unité UD forme un cycle hydrocarboné bivalent à 6 atomes de carbone de type 1,2-cyclohexane, le motif de l'unité UE forme un cycle  
25 hydrocarboné bivalent à 6 atomes de carbone de type 1,4-cyclohexane.

[0017] Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique est un copolymère comprenant les unités UA, UB, UC, UD, UE et UF suivantes distribuées statistiquement au sein de la chaîne copolymère,



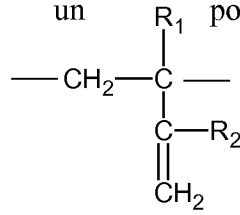
selon un pourcentage molaire de m%

UB)



selon un pourcentage molaire de n%

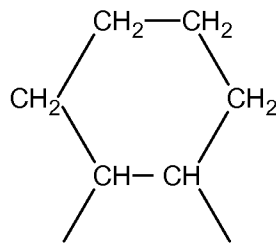
UC)



5

selon un pourcentage molaire de o%

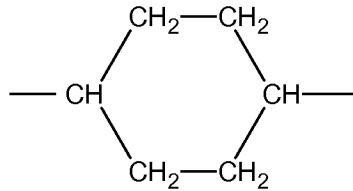
UD)



10

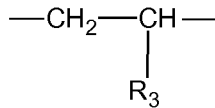
selon un pourcentage molaire de p%

15 UE)



selon un pourcentage molaire de q%

20 UF)



selon un pourcentage molaire de r%

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène, un radical méthyle  
25 ou un radical phényle substitué ou non en position ortho, méta ou para par un radical méthyle,

R<sub>3</sub> désignant un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle,

m, n, o, p, q et r étant des nombres allant de 0 à 100,

m ≥ 50

30 0 < o + p ≤ 25

o + p + q ≥ 10

n + o > 0

$$q \geq 0$$

$$0 \leq r \leq 25$$

les pourcentages molaires respectifs de m, n, o, p, q et r étant calculés sur la base de la somme de  $m + n + o + p + q + r$  qui est égale à 100.

5 [0018] Il est entendu que le premier élastomère diénique peut être constitué par un mélange d'élastomères qui contiennent les unités UA, UB, UC, UD, UE et UF selon les pourcentages molaires respectifs m, n, o, p, q et r tels que définis précédemment et qui se différencient des uns des autres par leur macrostructure ou leur microstructure, en particulier par le taux molaire respectif des unités UA, UB, UC, UD, UE et UF.

10 [0019] Préférentiellement r est égal à 0, c'est-à-dire que le premier élastomère diénique ne contient pas d'unité UF.

[0020] Selon un mode de réalisation particulier, au moins l'un des deux pourcentages molaires p et q est différent de 0. Autrement dit, de préférence le premier élastomère diénique contient au moins l'un des motifs qui sont un cycle hydrocarboné bivalent à 6  
15 atomes de carbone de type 1,2-cyclohexane et un cycle hydrocarboné bivalent à 6 atomes de carbone de type 1,4-cyclohexane.

[0021] De manière plus préférentielle p est strictement supérieur à 0.

[0022] Selon un mode de réalisation de l'invention, le premier élastomère diénique présente au moins un des critères suivants, et plus préférentiellement tous:

20  $m \geq 65$

$$n + o + p + q \geq 15, \text{ de préférence encore } 20$$

$$10 \geq p + q \geq 2$$

$$1 \geq n / (o + p + q)$$

$$\text{lorsque } q \text{ est non nul, } 20 \geq p / q \geq 1$$

25 [0023] Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier élastomère diénique contient comme unités monomères uniquement les unités UA, UB, UC, UD et UE selon leur pourcentage molaire respectif m, n, o, p et q, de préférence tous différents de 0.

[0024] Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, le premier  
30 élastomère diénique contient comme unités monomères uniquement les unités UA, UB,

UC et UD selon leur pourcentage molaire respectif m, n, o et p, de préférence tous différents de 0.

[0025] Selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention,  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques et désignent un atome d'hydrogène.

- 5 [0026] Selon l'un quelconque des modes de réalisation de l'invention, le premier élastomère diénique présente de préférence une masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) d'au moins 60 000 g/mol et d'au plus 1 500 000 g/mol.

[0027] Le premier élastomère diénique peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction des valeurs visées  
10 de m, n, o, p, q et r. Généralement, le premier élastomère diénique peut être préparé par copolymérisation d'au moins un monomère diène conjugué et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence de système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les  
15 documents EP 1 092 731 A1, EP 1 554 321 A1, EP 1 656 400 A1, EP 1 829 901 A1, EP 1 954 705 A1, EP 1 957 506 A1, au nom des Demanderesses.

[0028] A titre de monomère diène conjugué convient notamment un diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone. On peut citer le 1,3-butadiène, le 2-méthyl-1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène. Selon  
20 un aspect préférentiel, le monomère diène est le 1,3-butadiène ou du 2-méthyl-1,3-butadiène, plus préférentiellement le 1,3-butadiène, auquel cas  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un hydrogène.

[0029] Ainsi, selon certaines de ces méthodes de synthèse, le premier élastomère diénique peut être obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère diène  
25 conjugué et de l'éthylène, en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène de lanthanide avec des ligands ansa de type fluorényle. On peut citer à ce titre les complexes métallocènes décrits dans les documents EP 1 092 731 A1, EP 1 554 321 A1, EP 1 954 705 A1.

[0030] Le premier élastomère diénique qui contient des unités UF selon un mode de réalisation particulier de l'invention peut être obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère diène conjugué et de deux oléfines, telles que l'éthylène et une alpha-oléfine, en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène de lanthanide avec des ligands de type *ansa* cyclopentadiényle-fluorényle. A titre de monomère alpha-oléfine convient par exemple une alpha-oléfine ayant de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement ayant 3 à 6 atomes de carbone. On peut citer le propylène, le butène, le pentène, l'hexène ou un mélange de ces composés. Comme termonomère associé à au moins un monomère diène conjugué et l'éthylène, on peut aussi citer un dérivé du styrène. Les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes peuvent être ceux décrits dans les documents EP 1 092 731 A1, EP 1 656 400 A1, EP 1 829 901 A1, EP 1 957 506 A1, au nom des Demanderesses.

[0031] Le premier élastomère diénique peut être préparé conformément aux documents cités précédemment, en adaptant les conditions de polymérisation par des moyens connus de l'homme de l'art, de manière à atteindre des valeurs de masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) d'au moins 60 000 g/mol. A titre d'illustration, le temps de polymérisation peut être significativement augmenté de telle sorte que la conversion en monomère soit supérieure, conduisant alors à l'obtention de masses molaires d'au moins 60 000 g/mol. A titre d'illustration, lors de la préparation des systèmes catalytiques selon les documents cités précédemment, la stœchiométrie de l'agent d'alkylation par rapport au(x) complexe(s) métallocène(s) est diminuée, de manière à diminuer les réactions de transfert de chaîne et permettre l'obtention de masses molaires d'au moins 60 000 g/mol.

[0032] Selon une première variante de l'invention, la composition de caoutchouc médiane comprend un second élastomère, de préférence diénique, c'est-à-dire comprenant des unités monomères diéniques. Selon l'un quelconque des modes de réalisation de la première variante de l'invention, le taux du second élastomère est de préférence inférieur à 50 pce.

[0033] Le deuxième élastomère de la composition de caoutchouc médiane peut être un élastomère diénique "essentiellement insaturé" ou "essentiellement saturé". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins

en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles), lesquelles unités d'origine diénique comportent une double liaison carbone-carbone ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et  
5 d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de  
10 motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

**[0034]** Ces définitions étant données, le second élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention peut être:

- (a) - tout homopolymère d'un monomère diène conjugué, notamment tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à  
15 12 atomes de carbone;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
- (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -  
20 oléfine ayant 3 à 6 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.

**[0035]** Selon un mode de réalisation, le second élastomère est un élastomère  
25 diénique fortement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

**[0036]** Selon un autre mode de réalisation, le second élastomère est un copolymère  
30 ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

[0037] Selon une deuxième variante de l'invention, le premier élastomère diénique est le seul élastomère de la composition de caoutchouc médiane.

[0038] La charge renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, peut être un noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle est associé  
5 de manière connue un agent de couplage, ou encore un mélange de ces deux types de charge. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus  
10 préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

[0039] Avantagementement la charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane comprend un noir de carbone.

[0040] Le noir de carbone présente une surface spécifique BET de préférence d'au moins 90 m<sup>2</sup>/g, de manière plus préférentielle d'au moins 100 m<sup>2</sup>/g. A ce titre  
15 conviennent les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300 (grade ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N375. Les noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout  
20 autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0.1 à 0.3].

[0041] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la charge renforçante  
25 de la composition de caoutchouc médiane comprend 100% en masse d'un noir de carbone.

[0042] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane comprend une charge inorganique, de préférence une silice.

[0043] Par "charge inorganique renforçante", on entend toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" 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 présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

10 [0044] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO<sub>2</sub>). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, notamment  
15 entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

[0045] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices  
20 hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

[0046] Dans le présent exposé, en ce qui concerne la silice, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO  
25 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative  $p/p_0$  : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

[0047] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on  
30 utilise de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou

physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diéniq. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

**[0048]** Avantageusement le taux de charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane est au moins égal à 20 pce et au plus égal à 70 pce, de préférence au moins égal à 25 pce et au plus égal à 50 pce.

**[0049]** En particulier un taux de charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane préférentiellement au moins égal à 25 pce et au plus égal à 50 pce permet d'améliorer la résistance à l'usure toucher, lors des atterrissages, sans dégrader la résistance à l'usure taxi, lors des phases de roulage.

**[0050]** Le système de réticulation peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. Le système de réticulation est préférentiellement un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

**[0051]** Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce.

**[0052]** La composition de caoutchouc médiane peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à constituer des bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que des cires anti-ozone, des anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue.

**[0053]** Avantageusement, la composition de caoutchouc médiane comprend 0 à 20 pce d'un plastifiant liquide.

[0054] Un plastifiant est considéré comme liquide lorsque, à 23°C, il a la capacité de prendre à terme la forme de son contenant, cette définition étant donnée par opposition aux résines plastifiantes qui sont par nature solides à température ambiante. Comme plastifiant liquide, on peut citer les huiles végétales, les huiles minérales, les plastifiants  
5 éthers, esters, phosphates, sulfonates et leurs mélanges.

[0055] Préférentiellement le taux de plastifiant liquide de la composition de caoutchouc médiane est égal à 0.

[0056] Au moins une composition de caoutchouc latérale est avantageusement différente de la composition de caoutchouc médiane.

10 [0057] Au moins une composition de caoutchouc latérale, selon un premier mode de réalisation, comprend avantageusement un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel élastomère diénique est un élastomère diénique fortement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les  
15 mélanges de ces élastomères.

[0058] Ce premier mode de réalisation de la composition de caoutchouc latérale est identique à la composition de caoutchouc d'une bande de roulement de l'état de la technique et garantit donc un niveau de résistance à l'usure en phase taxi des parties latérales de la bande de roulement identique à celui de l'état de la technique pris en  
20 référence.

[0059] Au moins une composition de caoutchouc latérale, selon un deuxième mode de réalisation, comprend avantageusement au plus 50 pce du premier élastomère diénique selon l'un quelconque des modes de réalisation du premier élastomère diénique précédemment décrits. L'élastomère diénique d'une composition de  
25 caoutchouc latérale peut être ou non identique au premier élastomère diénique de la composition de caoutchouc médiane.

[0060] Ce deuxième mode de réalisation de la composition de caoutchouc latérale garantit un niveau de résistance à l'usure en phase taxi des parties latérales de la bande de roulement proche de celui de l'état de la technique pris en référence.

[0061] Le plus souvent, les deux parties latérales, positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane, ont des largeurs axiales identiques. Avantageusement, les deux parties latérales sont constituées par des compositions de caoutchouc latérales identiques. Selon un mode de réalisation préféré, les deux parties latérales, positionnées  
5 axialement de part et d'autre de la partie médiane ont des largeurs axiales identiques et sont constituées par des compositions de caoutchouc latérales identiques.

[0062] Le pneumatique comprenant une armature de sommet radialement intérieure à la bande de roulement, le pneumatique comprend avantageusement une couche intercalaire constituée par une composition de caoutchouc en contact par une face  
10 radialement extérieure avec au moins la portion médiane de la bande de roulement et par une face radialement intérieure avec l'armature de sommet. Un contact de la face radialement extérieure de la couche intercalaire avec au moins la portion médiane de la bande de roulement signifie que la largeur axiale de ce contact est au moins égale à la  
largeur axiale  $L_C$  de la portion médiane de la bande de roulement. Un contact de la face  
15 radialement intérieure de la couche intercalaire avec l'armature de sommet est un contact avec l'armature de protection, qui est la partie de l'armature de sommet la plus radialement extérieure destinée à protéger l'armature de travail, qui est la partie de  
l'armature de sommet la plus radialement intérieure. Cette couche intercalaire, appelée également couche de liaison, garantit une meilleure liaison entre la bande de roulement  
20 comprenant une composition de caoutchouc selon l'invention et l'armature de sommet.

[0063] Selon un premier mode de réalisation, la couche intercalaire est constituée par une composition de caoutchouc comprenant du caoutchouc naturel. La composition de caoutchouc comprend également une charge renforçante et un système de réticulation.

[0064] Selon un deuxième mode de réalisation, la couche intercalaire est constituée  
25 par une composition de caoutchouc comprenant un élastomère comprenant des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein de l'élastomère. La composition de caoutchouc comprend également une charge renforçante et un système de réticulation. La composition de caoutchouc de la couche intercalaire, selon ce  
30 troisième mode de réalisation, peut être utilisée sous sa forme générique, telle que

décrite précédemment, ou sous la forme de l'un quelconque de ses modes de réalisation, décrits dans le document FR 14/61755.

[0065] Selon un troisième mode de réalisation, la couche intercalaire est constituée par un stratifié élastomère, comprenant radialement de l'extérieur vers l'intérieur, n couches  $C_i$ , n étant un nombre entier supérieur ou égal à 2 et i étant un nombre entier allant de 1 à n, constituées chacune par une composition de caoutchouc diénique, la couche C1 comprenant un élastomère diénique E comprenant des unités éthylène et des unités diéniques, les unités diéniques représentant plus de 10% en masse des unités monomères de l'élastomère diénique E, la couche Cn comprenant de 50 à moins de 100 pce d'un élastomère diénique N ayant un taux massique d'unité diénique supérieur à 50%, le taux exprimé en pce d'élastomère diénique N étant plus élevé dans la couche Cn que dans la couche C1, le taux exprimé en pce d'élastomère diénique E étant plus élevé dans la couche C1 que dans la couche Cn, les couches  $C_i$ , pour les valeurs de i allant de 2 à n-1 pour n supérieur à 2, comprenant un élastomère diénique I choisi dans le groupe constitué par les homopolymères et les copolymères de diène présentant plus de 10% en masse d'unité diénique. Les compositions de caoutchouc comprennent également une charge renforçante et un système de réticulation. Les compositions de caoutchouc de la couche intercalaire, selon ce quatrième mode de réalisation, peuvent être utilisées sous leurs formes génériques, telle que décrites précédemment, ou sous la forme de l'un quelconque de leurs modes de réalisation respectifs, décrits dans le document FR 14/62227.

[0066] De façon générale, concernant la composition des élastomères, la microstructure est déterminée par analyse RMN 1H, suppléée par l'analyse RMN 13C lorsque la résolution des spectres RMN du 1H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 500 MHz à des fréquences de 500.43 MHz pour l'observation du proton et 125.83 MHz pour l'observation du carbone. Pour les mesures sur des mélanges ou des élastomères non solubles mais ayant la capacité de gonfler dans un solvant, est utilisée une sonde HRMAS 4 mm z-grad permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. Les spectres sont acquis à des vitesses de rotation de 4000 Hz à 5000 Hz. Pour les mesures sur des élastomères solubles, est

utilisée une sonde RMN liquide permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. La préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré  
5 et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante. Les échantillons solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature  
10 chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les séquences respectivement utilisées pour la RMN du proton et la RMN du carbone sont identiques pour un échantillon soluble et un échantillon gonflé. Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30°. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre  
15 d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative. Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire » (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre  
20 spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulation est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative. Les mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

25 **[0067]** Les caractéristiques de l'invention seront mieux comprises à l'aide des figures 1 et 2, des résultats de mesures et de tests réalisés sur des compositions de caoutchouc telles qu'utilisées dans un pneumatique selon l'invention.

**[0068]** La figure 1, non représentée à l'échelle pour en faciliter la compréhension présente une vue en coupe dans un plan méridien du sommet d'un pneumatique pour  
30 avion selon l'invention, comprenant radialement de l'extérieur vers l'intérieur une bande de roulement 2, une armature de sommet 5 et une armature de carcasse 6. La

bande de roulement 2 ayant une largeur axiale L comprend une partie médiane 3, ayant une largeur axiale  $L_C$  au moins égale à 50% et au plus égale à 80% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituée par une composition de caoutchouc médiane, et deux parties latérales (41, 42), positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane 3, ayant chacune une largeur axiale ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) au moins égale à 10% et au plus égale à 25% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituées chacune par une composition de caoutchouc latérale.

[0069] La figure 2 présente une vue en coupe dans un plan méridien du sommet d'un pneumatique pour avion selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans lequel le pneumatique 1 comprend également une couche intercalaire 7 constituée par une composition de caoutchouc en contact par une face radialement extérieure avec la bande de roulement 2 et par une face radialement intérieure avec l'armature de sommet 5.

[0070] L'invention a été plus particulièrement étudiée dans le cas d'un pneumatique d'avion de dimension 46x17R20, destiné à équiper le train d'atterrissage principal d'un avion de ligne. Pour un tel pneumatique, la pression de gonflage est 15,3 bars, la charge statique 21 tonnes et la vitesse maximale 360 km/h.

[0071] Des mesures et des tests de laboratoire ont été réalisés sur différentes compositions de caoutchouc comprenant un premier élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel premier élastomère diénique comprend des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein du premier élastomère diénique, les unités éthylène représentant au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères du premier élastomère diénique.

[0072] Les compositions de caoutchouc selon l'invention et de l'état de la technique ont été préparées selon le procédé décrit ci-après. On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, successivement les élastomères diéniques, les charges renforçantes, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. 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 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur type sulfamide sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 70 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes). Les compositions ainsi obtenues sont ensuite  
5 calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées sous la forme d'une bande de roulement de pneumatique avion.

**[0073]** L'évaluation de la résistance à l'usure des compositions de caoutchouc précédemment définies a été évaluée, sur des échantillons, en particulier par un test  
10 d'abrasion à haute vitesse, représentatif des conditions d'atterrissage d'un pneumatique pour avion, associé à une mesure de perte de masse et par une mesure de la résistance à la rupture.

**[0074]** Concernant la perte de masse, un échantillon de composition de caoutchouc est soumis à un test d'abrasion sur un abrasimètre à haute vitesse. Le test d'abrasion à  
15 haute vitesse est réalisé selon le principe décrit 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. Le matériau de bande de roulement frotte sur une surface telle qu'un disque Norton Vulcan A30S-BF42. La vitesse linéaire lors du contact est de 70 m/s avec une  
20 pression moyenne de contact de 15 à 20 bars. Le dispositif est conçu pour frotter jusqu'à épuisement d'une l'énergie de 10 à 20 MJ/m<sup>2</sup> de surface de contact. La performance en perte de masse est évaluée sur la base de la perte de masse selon la formule suivante :  
Performance perte de masse = perte de masse témoin / perte de masse échantillon. Les résultats sont exprimés en base 100. Une performance en perte de masse pour  
25 l'échantillon supérieure à 100 est considérée comme meilleure que le témoin.

**[0075]** Le tableau I ci-dessous décrit une composition de caoutchouc T1 de l'état de la technique, prise en référence, et une composition de caoutchouc C1, selon l'invention. La composition de caoutchouc T1 comprend 100 pce de caoutchouc naturel : c'est une composition à base de caoutchouc naturel, souvent utilisée par  
30 l'homme du métier pour fabriquer une bande de roulement de pneumatique pour avion. La composition de caoutchouc C1 comprend 100 pce d'un élastomère diénique E1

- 20 -

comprenant, conformément à l'invention, des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein du premier élastomère diénique, les unités éthylène représentant au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères du premier élastomère diénique. Cet élastomère diénique E1 est un copolymère comprenant des unités UA, UB, UC, UD à des pourcentages molaires, tels que définis par le tableau II ci-dessous :

5 71% de motif UA, 8% de motif UB, 14% de motif UC et 7% de motif UD.

Tableau I

Composition	T1	C1
NR (1)	100	-
Elastomère E1	-	100
Noir de carbone (2)	30	30
Antioxydant (3)	1,5	1,5
Acide stéarique (4)	2,5	2,5
Oxyde de Zinc (5)	3	3
Accélérateur (6)	2,0	2,0
Soufre	0,8	1,5

10

- (1) Caoutchouc naturel
- (2) N234 selon la norme ASTM D-1765
- (3) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys
- 15 (4) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (5) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore
- (6) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

20

- 21 -

Tableau II

Motif UA	71
Motif UB	8
Motif UC	14
Motif UD	7

[0076] Le tableau III ci-dessous présente les performances en perte de masse respectivement des compositions de caoutchouc T1 et C1, suite à des tests en laboratoire d'abrasion sur un abrasimètre à haute vitesse tels que précédemment décrits. La performance en perte de masse de la composition de caoutchouc C1 est pratiquement le double (180%) de celle de la composition de caoutchouc T1.

Tableau III

10

Composition	T1	C1
Performance perte de masse (%)	100	180

[0077] Par conséquent, un pneumatique avion dont la bande de roulement comprend, en partie médiane, une composition de caoutchouc C1 aura une meilleure résistance à l'usure toucher et pourra, à taux d'usure équivalent, effectuer un plus grand nombre d'atterrissages qu'un pneumatique avion dont la bande de roulement comprend, en partie médiane, une composition à base de caoutchouc naturel T1.

REVENDICATIONS

1 - Pneumatique (1) pour avion comprenant une bande de roulement (2) ayant une largeur axiale L, la bande de roulement (2) comprenant :

- 5 -une partie médiane (3) ayant une largeur axiale  $L_C$  au moins égale à 50% et au plus égale à 80% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituée par une composition de caoutchouc médiane,
- et deux parties latérales (41, 42), positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane (3), ayant chacune une largeur axiale ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) au moins égale à 10% et au plus égale à 25% de la largeur axiale L de la bande de roulement et constituées chacune par
- 10 une composition de caoutchouc latérale,

**caractérisé en ce que** la composition de caoutchouc médiane comprend au moins 50 pce d'un premier élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel premier élastomère diénique comprend des unités éthylène et des unités diéniques

15 comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein du premier élastomère diénique, les unités éthylène représentant au moins 50% en mole de l'ensemble des unités monomères du premier élastomère diénique.

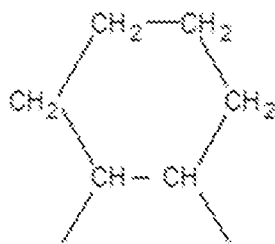
2 - Pneumatique (1) selon la revendication 1 **dans lequel** la composition de caoutchouc médiane comprend au moins 60 pce d'un premier élastomère diénique.

20

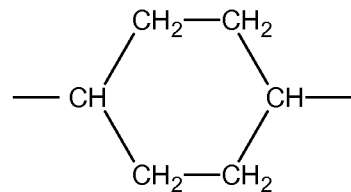
3 - Pneumatique (1) selon l'une des revendications 1 ou 2 **dans lequel** le premier élastomère diénique est un copolymère comprenant des unités éthylène, des unités butadiène et des unités de structure cyclique choisies parmi les motifs de formule UD et de formule UE,

25

25



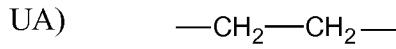
UD



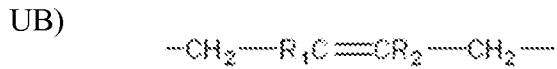
UE

30

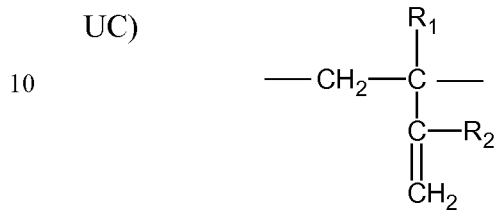
4 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **dans lequel** le premier élastomère diénique est un copolymère comprenant les unités UA, UB, UC, UD, UE et UF suivantes distribuées statistiquement au sein de la chaîne copolymère,



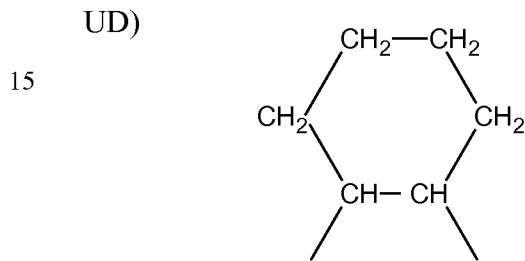
5 selon un pourcentage molaire de m%



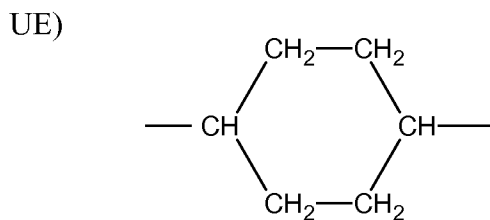
selon un pourcentage molaire de n%



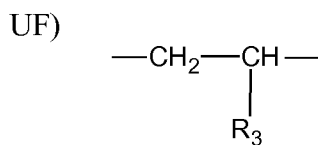
selon un pourcentage molaire de o%



20 selon un pourcentage molaire de p%



25 selon un pourcentage molaire de q%



selon un pourcentage molaire de r%

30 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, désignant un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou un radical phényle substitué ou non en position ortho, méta ou para par un radical méthyle,

- 24 -

$R_3$  désignant un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle,

$m, n, o, p, q$  et  $r$  étant des nombres allant de 0 à 100,

$$m \geq 50$$

$$0 < o + p \leq 25$$

5  $o + p + q \geq 10$

$$n + o > 0$$

$$q \geq 0$$

$$0 \leq r \leq 25$$

10 les pourcentages molaires respectifs de  $m, n, o, p, q$  et  $r$  étant calculés sur la base de la somme de  $m + n + o + p + q + r$  qui est égale à 100.

5 - Pneumatique (1) selon la revendication 4 **dans lequel**  $r$  est égal à 0.

6 - Pneumatique (1) selon l'une des revendications 4 ou 5 **dans lequel** au moins l'un des deux pourcentages molaires  $p$  et  $q$  est différent de 0.

15 7 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 4 à 6 **dans lequel**  $p$  est strictement supérieur à 0.

8 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 4 à 7 **dans lequel** le premier élastomère diénique présente au moins un des critères suivants, et plus préférentiellement tous:

$$m \geq 65$$

20  $n + o + p + q \geq 15$ , de préférence encore 20

$$10 \geq p + q \geq 2$$

$$1 \geq n / (o + p + q)$$

$$\text{lorsque } q \text{ est non nul, } 20 \geq p / q \geq 1$$

25 9 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 4 à 8 **dans lequel** le premier élastomère diénique contient comme unités monomères uniquement les unités UA, UB, UC, UD et UE selon leur pourcentage molaire respectif  $m, n, o, p$  et  $q$ , de préférence tous différents de 0.

10 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 4 à 9 **dans lequel** le premier élastomère diénique contient comme unités monomères uniquement les unités

UA, UB, UC et UD selon leur pourcentage molaire respectif m, n, o et p, de préférence tous différents de 0.

11 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 4 à 10 **dans lequel** R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques et désignent un atome d'hydrogène.

5 12 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 **dans lequel** le premier élastomère diénique est le seul élastomère de la composition de caoutchouc médiane.

13 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 **dans lequel** la composition de caoutchouc médiane comprend un second élastomère, de préférence  
10 diénique.

14 - Pneumatique (1) selon la revendication 13 **dans lequel** le second élastomère est un élastomère diénique fortement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

15 15 - Pneumatique (1) selon la revendication 13 **dans lequel** le second élastomère est un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

16 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 **dans lequel** la charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane comprend un noir de  
20 carbone.

17 - Pneumatique (1) selon la revendication 16 **dans lequel** la charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane comprend 100% en masse d'un noir de carbone.

18 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 **dans lequel** la charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane comprend une charge  
25 inorganique, de préférence une silice.

19 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 **dans lequel** le taux de charge renforçante de la composition de caoutchouc médiane est au moins égal à

20 pce et au plus égal à 70 pce, de préférence au moins égal à 25 pce et au plus égal à 50 pce.

20 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 **dans lequel** la composition de caoutchouc médiane comprend 0 à 20 pce d'un plastifiant liquide.

5 21- Pneumatique (1) selon la revendication 20 **dans lequel** le taux de plastifiant liquide de la composition de caoutchouc médiane est égal à 0.

22 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 **dans lequel** au moins une composition de caoutchouc latérale est différente de la composition de caoutchouc médiane.

10 23 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 **dans lequel** au moins une composition de caoutchouc latérale comprend un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de réticulation, lequel élastomère diénique est un élastomère diénique fortement insaturé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène, les copolymères  
15 d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

24 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 22 **dans lequel** au moins une composition de caoutchouc latérale comprend au plus 50 pce du premier élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

25 - Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 **dans lequel** les  
20 deux parties latérales (41, 42), positionnées axialement de part et d'autre de la partie médiane (3) ont des largeurs axiales ( $L_{S1}$ ,  $L_{S2}$ ) identiques et sont constituées par des compositions de caoutchouc latérales identiques.

26- Pneumatique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, le pneumatique comprenant une armature de sommet (5) radialement intérieure à la bande de roulement  
25 (2), **dans lequel** le pneumatique (1) comprend une couche intercalaire (7) constituée par au moins une composition de caoutchouc en contact par une face radialement extérieure avec au moins la partie médiane (3) de la bande de roulement (2) et par une face radialement intérieure avec l'armature de sommet (5).

27 - Pneumatique (1) selon la revendication 26 **dans lequel** la couche intercalaire (7) est  
30 constituée par une composition de caoutchouc comprenant du caoutchouc naturel.

28 - Pneumatique (1) selon la revendication 26 **dans lequel** la couche intercalaire (7) est constituée par une composition de caoutchouc comprenant un élastomère comprenant des unités éthylène et des unités diéniques comportant une double liaison carbone-carbone, lesquelles unités sont distribuées statistiquement au sein de l'élastomère.

- 5 29 - Pneumatique (1) selon la revendication 26 **dans lequel** la couche intercalaire (7) est constituée par un stratifié élastomère, comprenant, radialement de l'extérieur vers l'intérieur, n couches  $C_i$ , n étant un nombre entier supérieur ou égal à 2 et i étant un nombre entier allant de 1 à n, constituées chacune par une composition de caoutchouc diénique, la couche C1 comprenant un élastomère diénique E comprenant des unités
- 10 éthylène et des unités diéniques, les unités diéniques représentant plus de 10% en masse des unités monomères de l'élastomère diénique E, la couche Cn comprenant de 50 à moins de 100 pce d'un élastomère diénique N ayant un taux massique d'unité diénique supérieur à 50%, le taux exprimé en pce d'élastomère diénique N étant plus élevé dans la couche Cn que dans la couche C1, le taux exprimé en pce d'élastomère diénique E étant
- 15 plus élevé dans la couche C1 que dans la couche Cn, les couches  $C_i$ , pour les valeurs de i allant de 2 à n-1 avec n supérieur à 2, comprenant un élastomère diénique I choisi dans le groupe constitué par les homopolymères et les copolymères de diène présentant plus de 10% en masse d'unité diénique.

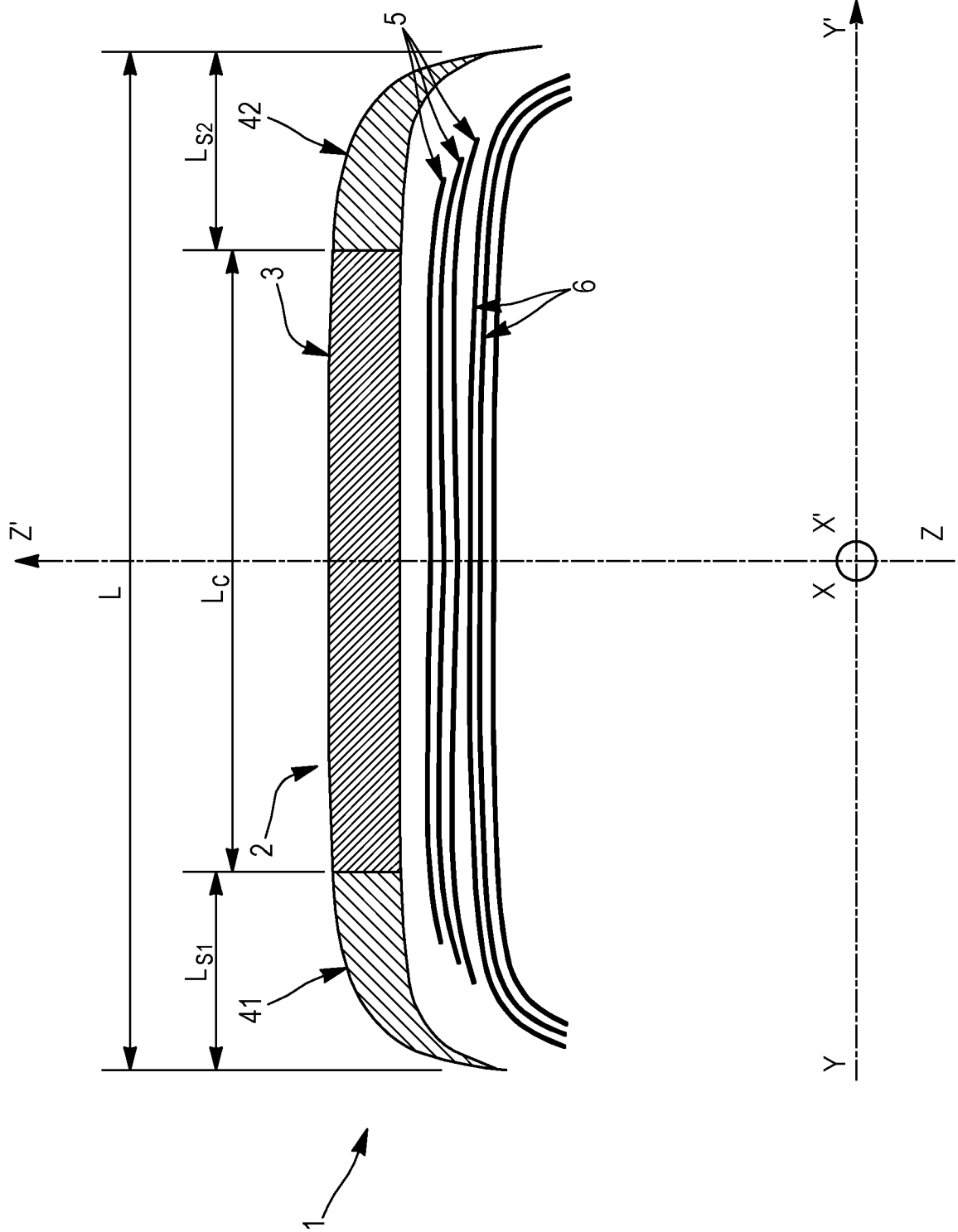


FIG. 1

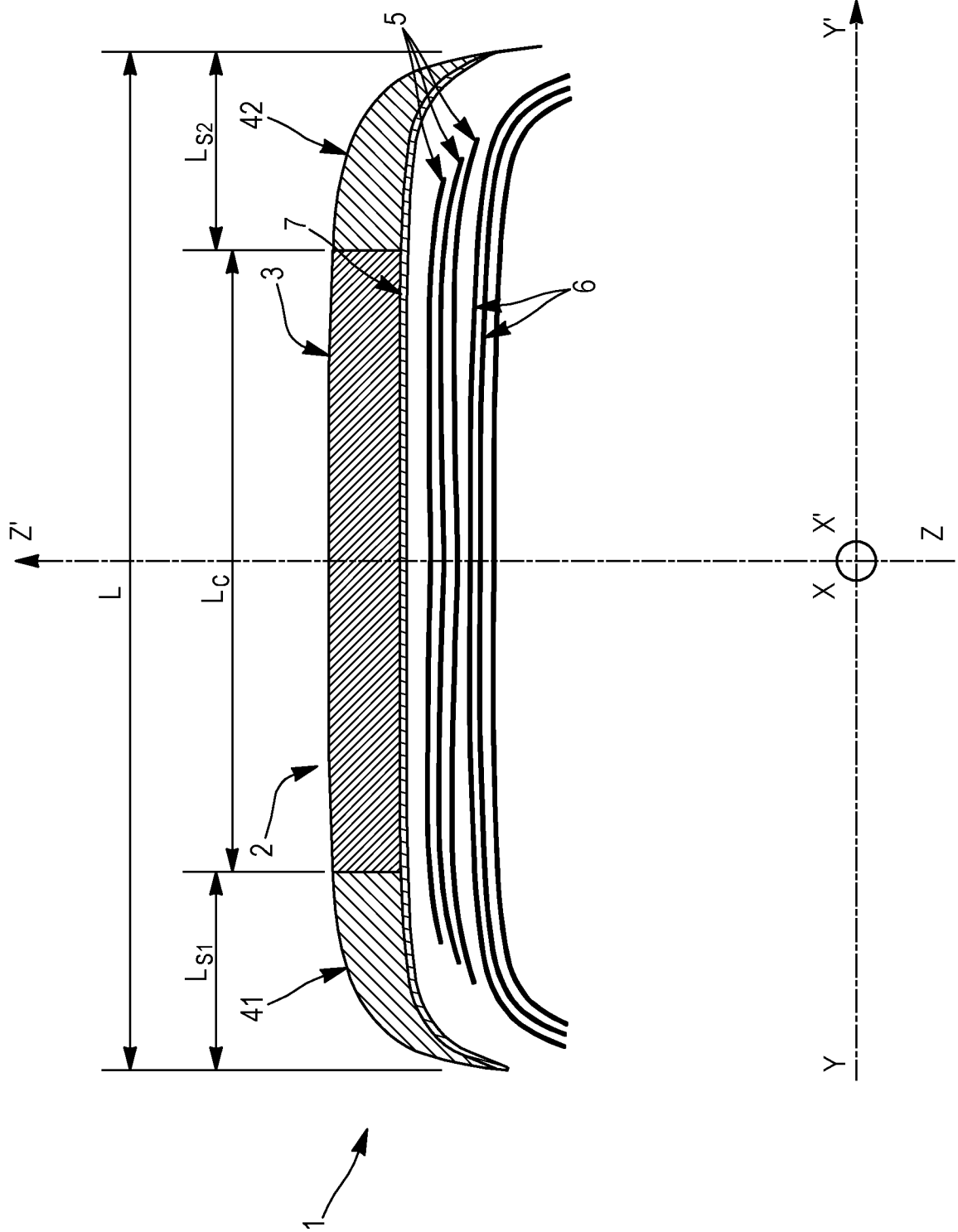


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2016/053011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B60C11/00 B60C1/00 C08L23/08  
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)  
B60C C08L  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/078859 A1 (MICHELIN RECH TECH [CH]; MICHELIN SOC TECH [FR]; YANG XIAOFENG SHAW [U]) 30 June 2011 (2011-06-30) the whole document -----	1-29
A	EP 2 733 172 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP [JP]) 21 May 2014 (2014-05-21) the whole document -----	1-29
A	FR 2 983 121 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 May 2013 (2013-05-31) the whole document -----	1-29
A	FR 3 012 148 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 April 2015 (2015-04-24) the whole document -----	1-29

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>1 February 2017</b>	Date of mailing of the international search report <b>17/02/2017</b>
---	---

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 <b>Trauner, H</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053011

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2011078859	A1	30-06-2011	BR 112012015414 A2	15-03-2016
			CN 102666136 A	12-09-2012
			EP 2516179 A1	31-10-2012
			JP 5647694 B2	07-01-2015
			JP 2013515817 A	09-05-2013
			US 2012252929 A1	04-10-2012
			WO 2011078859 A1	30-06-2011
EP 2733172	A1	21-05-2014	CN 103649203 A	19-03-2014
			EP 2733172 A1	21-05-2014
			JP 2013023516 A	04-02-2013
			KR 20140035437 A	21-03-2014
			US 2014194576 A1	10-07-2014
			WO 2013011820 A1	24-01-2013
FR 2983121	A1	31-05-2013	CA 2853885 A1	06-06-2013
			CN 103974836 A	06-08-2014
			EP 2785535 A1	08-10-2014
			FR 2983121 A1	31-05-2013
			JP 2015501753 A	19-01-2015
			US 2014326387 A1	06-11-2014
			WO 2013079351 A1	06-06-2013
FR 3012148	A1	24-04-2015	FR 3012148 A1	24-04-2015
			WO 2015059151 A1	30-04-2015

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053011

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C11/00 B60C1/00 C08L23/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2011/078859 A1 (MICHELIN RECH TECH [CH]; MICHELIN SOC TECH [FR]; YANG XIAOFENG SHAW [U]) 30 juin 2011 (2011-06-30) le document en entier -----	1-29
A	EP 2 733 172 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP [JP]) 21 mai 2014 (2014-05-21) le document en entier -----	1-29
A	FR 2 983 121 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 31 mai 2013 (2013-05-31) le document en entier -----	1-29
A	FR 3 012 148 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 avril 2015 (2015-04-24) le document en entier -----	1-29
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 1 février 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/02/2017
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 Trauner, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053011

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011078859	A1	30-06-2011	BR 112012015414	A2 15-03-2016
			CN 102666136	A 12-09-2012
			EP 2516179	A1 31-10-2012
			JP 5647694	B2 07-01-2015
			JP 2013515817	A 09-05-2013
			US 2012252929	A1 04-10-2012
			WO 2011078859	A1 30-06-2011
			-----	
EP 2733172	A1	21-05-2014	CN 103649203	A 19-03-2014
			EP 2733172	A1 21-05-2014
			JP 2013023516	A 04-02-2013
			KR 20140035437	A 21-03-2014
			US 2014194576	A1 10-07-2014
			WO 2013011820	A1 24-01-2013
			-----	
FR 2983121	A1	31-05-2013	CA 2853885	A1 06-06-2013
			CN 103974836	A 06-08-2014
			EP 2785535	A1 08-10-2014
			FR 2983121	A1 31-05-2013
			JP 2015501753	A 19-01-2015
			US 2014326387	A1 06-11-2014
			WO 2013079351	A1 06-06-2013
-----				
FR 3012148	A1	24-04-2015	FR 3012148	A1 24-04-2015
			WO 2015059151	A1 30-04-2015
-----				