

(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
6 octobre 2016 (06.10.2016)

WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/156263 A1

(51) Classification internationale des brevets :
D02G 3/48 (2006.01)

(74) Mandataire : DESBORDES, Guillaume; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux -DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/056702

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

(22) Date de dépôt international :
25 mars 2016 (25.03.2016)

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 52699 31 mars 2015 (31.03.2015) 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).

(72) Inventeurs : VALLET, Solenne; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). GUILLAUMAIN, Jérémy; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN - Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : HYBRID REINFORCING ELEMENT WITH DIFFERENTIAL TWIST

(54) Titre : ÉLÉMENT DE RENFORT HYBRIDE À TORSIONS DIFFÉRENCIÉES

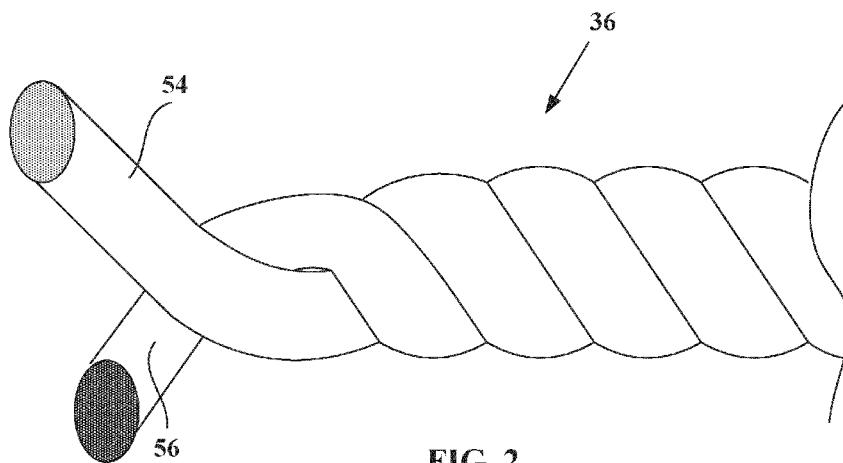


FIG. 2

(57) Abstract : The reinforcing element (36) comprises a single strand (54) of high-modulus textile monofilaments and a single strand (56) of low-modulus textile monofilaments, which are wound one around the other in a direction D3 with a twist R3, the high-modulus textile monofilaments strand (54) having a residual twist R1 in the direction D1, the low-modulus textile monofilaments strand (56) having a residual twist R2 in the direction D2, the residual twists R1 and R2 being such that: - R1 > R2 when R2 is substantially non-zero - R1 is substantially non-zero when R2 is substantially zero.

(57) Abrégé : L'élément de renfort (36) comprend un unique brin (54) de monofilaments textiles à haut module et un unique brin (56) de monofilaments textiles à bas module, enroulés l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3, le brin (54) de monofilaments textiles à haut module présentant une torsion résiduelle R1 selon la direction D1, le brin (56) de monofilaments textiles à bas module présentant une torsion résiduelle R2 selon la direction D2, les torsions résiduelles R1 et R2 étant telles que: - R1 > R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle - R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.



Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Elément de renfort hybride à torsions différenciées

[001] L'invention concerne un élément de renfort, un pneumatique, un produit semi-fin ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel élément de renfort.

[002] Les éléments de renfort textiles, fabriqués à partir de monofilaments ou fibres textiles continues telles que des fibres en polyester, nylon, cellulose ou aramide,

5 jouent un rôle important dans les pneumatiques, y compris dans les pneumatiques à haute performance homologués pour rouler à très haute vitesse. Pour répondre aux exigences des pneumatiques, les éléments de renforts doivent présenter une forte résistance à la rupture, un module en extension élevé, une excellente endurance en fatigue et enfin une bonne adhésion aux matrices de caoutchouc ou autres polymères qu'ils sont susceptibles de renforcer.

10 **[003]** On connaît de l'état de la technique des éléments de renfort constitués de deux brins multifilamentaires constitué chacun de monofilaments textiles élémentaires. Les deux brins de monofilaments sont enroulés l'un autour de l'autre par retordage pour former un retors. Chaque brin comprenant les monofilaments textiles est généralement appelé filé ou surtors selon l'étape du procédé de fabrication.

15 **[004]** Le procédé de fabrication de ces éléments de renforts est également bien connu de l'état de la technique. Au cours d'une première étape, chaque filé de monofilaments textiles (en anglais « *yarn* ») est tout d'abord individuellement tordu sur lui-même (selon une torsion initiale $R1'$ et $R2'$ avec $R1'=R2'$) dans une direction

20 donnée D' (respectivement sens *S* ou *Z*, selon une nomenclature reconnue désignant l'orientation des spires selon la barre transversale d'un *S* ou d'un *Z*), pour former un brin ou surtors (en anglais « *strand* ») dans lequel les monofilaments textiles se voient imposés une déformation en hélice autour de l'axe du brin. Puis, au cours d'une

25 seconde étape, les deux brins, qu'ils comportent des monofilaments réalisés dans des matériau identiques ou différents (cas d'éléments de renforts dits hybrides ou composites), sont ensuite retordus ensemble selon une torsion finale $R3$ telle que $R3=R1'=R2'$ en direction $D3$ opposée à la direction D' (respectivement sens *Z* ou *S*), pour l'obtention de l'élément de renfort câblé (en anglais « *cord* »). Cet élément de renfort est dit équilibré en torsion car les deux brins présentent, dans l'élément de renfort final, la même torsion résiduelle car $R1'=R2'$. Cette torsion résiduelle est nulle

30 ou sensiblement nulle car $R3=R1'=R2'$ et la direction D' est opposée à la direction $D3$.

[005] Le rôle du retordage est d'adapter les propriétés du matériau afin de créer la cohésion transversale de l'élément de renfort, d'accroître sa tenue en fatigue et aussi d'améliorer l'adhésion avec la matrice renforcée.

[006] De tels éléments de renforts, leurs constructions et procédés de fabrication sont bien connus de l'homme du métier. Ils ont été décrits en détail dans un grand nombre de documents, par exemple EP021485, EP220642, EP225391, EP335588, EP467585, US3419 060, US3977172, US4155394, US5558144, WO97/06294 ou EP848767, ou plus récemment WO2012/104279, WO2012/146612, WO2014/057082.

[007] Pour pouvoir renforcer des pneumatiques ou des produits semi-finis comprenant ces éléments de renforts, l'endurance ou résistance à la fatigue (en extension, flexion, compression) et la force à rupture de ces éléments de renfort sont primordiales. On sait que de manière générale, pour un matériau donné, l'endurance est d'autant plus élevée que les torsions employées sont importantes, mais qu'en contrepartie, la force à la rupture en extension (appelée ténacité lorsqu'elle est ramenée à l'unité de poids) diminue inexorablement lorsqu'augmente la torsion, ce qui bien entendu est pénalisant du point de vue du renforcement.

[008] Aussi, les concepteurs d'éléments de renfort, comme les fabricants de pneumatiques, sont en permanence à la recherche d'éléments de renfort dont les propriétés mécaniques en endurance et en force à rupture, pour un matériau et une torsion donnés, pourraient être améliorées.

[009] A cet effet, l'invention a pour objet un élément de renfort comprenant un unique brin de monofilaments textiles à haut module et un unique brin de monofilaments textiles à bas module, enroulés l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3, le brin de monofilaments textiles à haut module présentant une torsion résiduelle R1 selon la direction D1, le brin de monofilaments textiles à bas module présentant une éventuelle torsion résiduelle R2 selon la direction D2, les torsions résiduelles R1 et R2 étant telles que :

- R1>R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle
- R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

[010] L'élément de renfort selon l'invention présente une force à rupture équivalente et une endurance améliorée par rapport à celles d'un élément de renfort équilibré.

[011] Comme rappelée ci-dessus, dans les éléments de renfort de l'état de la technique, l'augmentation de la torsion R3 permet d'augmenter l'endurance mais au détriment de la force à rupture. Au contraire, dans l'élément de renfort selon l'invention, la perte de force à rupture liée à l'augmentation de la torsion R3 est

compensée par la torsion résiduelle R1 strictement supérieure à la torsion résiduelle R2 comme le démontre les résultats des essais comparatifs décrits ci-dessous.

[012] Par torsion résiduelle sensiblement nulle, on entend que la torsion résiduelle est strictement inférieure à 2,5% de la torsion R3. Par torsion résiduelle sensiblement non nulle, on entend que la torsion résiduelle est supérieure ou égale à 2,5% de la torsion R3.

[013] Par brin de monofilaments textiles à haut module, on entend un brin présentant un module dit final strictement supérieur à 25 cN/tex. Par opposition, par brin de monofilaments textiles à bas module, on entend un brin présentant un module dit final inférieur ou égal à 25 cN/tex. Cette définition s'applique aussi bien aux brins écrus, c'est-à-dire dépourvus de colle, qu'aux brins encollés, c'est-à-dire recouverts d'une couche de colle. Dans le cas des brins encollés, cette définition s'applique indifféremment aussi bien aux brins issus directement de fabrication qu'aux brins issus d'éléments de renforts, qu'ils soient issus directement de fabrication ou extraits de produit semi-fini ou de pneumatique.

[014] Le module final est mesuré à partir d'une courbe force-allongement obtenue à 20°C de manière connue à l'aide d'une machine de traction « INSTRON » munie de pinces à embarrage du type « 4D » (pour force rupture inférieure à 100 daN) ou « 4E » (pour force rupture au moins égale à 100 daN). Le brin testé subit une traction sur une longueur initiale de 400 mm pour les pinces 4D et 800 mm pour les pinces 4E, à une vitesse nominale de 200 mm/min. Tous les résultats donnés sont une moyenne de 10 mesures.

[015] Préalablement à la traction du brin mesuré, on applique une torsion préalable, dite « torsion de protection », égale à 100 tours par mètre à l'exception des brins en aramide et dont le titre est supérieur ou égal à 330 tex et pour lesquels la torsion préalable est égale à 80 tours par mètre.

[016] Dans le cas d'une courbe force-allongement présentant une allure générale sensiblement linéaire, le module final est défini comme la pente au point correspondant à 80% de la force à rupture de la courbe force-allongement divisé par le titre du brin. Dans le cas d'une courbe force-allongement présentant une allure générale non-sensiblement linéaire, par exemple comportant un ou plusieurs points d'inflexions, le module final est défini comme la pente entre deux points A et B de la courbe force-allongement divisé par le titre du brin, le point A correspondant à 40% de la force à rupture du brin et le point B correspondant à 60% de la force à rupture du brin.

[017] Le titre (ou densité linéique) du brin est déterminé selon la norme ASTM D1423. Le titre est donné en tex (poids en grammes de 1000 m de produit - rappel: 0, 111 tex égal à 1 denier).

5 **[018]** Chaque brin de monofilaments textiles comprend une pluralité de monofilaments élémentaires textiles, éventuellement entremêlés les uns avec les autres. Chaque brin comprend entre 50 et 2000 monofilaments.

10 **[019]** Dans le cas d'un élément de renfort issu directement de fabrication ou extrait d'un produit semi-fini ou d'un pneumatique, chaque torsion résiduelle R1, R2 est déterminée en détordant l'élément de renfort, ce qui permet d'obtenir R3, puis en détordant chaque brin, ce qui permet d'obtenir R1 et R2. Chaque torsion R1, R2, R3 est déterminée conformément à la norme ASTM D 885/D 885MA de janvier 2010 (paragraphe 30), par exemple à l'aide d'un torsiomètre.

15 **[020]** Dans le mode de réalisation de l'invention dans lequel R2 est sensiblement nulle, l'invention permet d'améliorer significativement la force à rupture tout en maintenant une endurance équivalente à celle d'un élément de renfort équilibré présentant une torsion R3 identique à l'invention.

20 **[021]** Dans le mode de réalisation de l'invention dans lequel R2 est sensiblement non nulle, l'invention permet d'améliorer significativement l'endurance tout en maintenant une force à rupture équivalente à celle d'un élément de renfort équilibré présentant une torsion R3 inférieure à l'invention.

[022] Avantageusement, le module final du brin de monofilaments textiles à haut module est supérieur ou égal à 30 cN/tex, de préférence à 35 cN/tex et plus préférentiellement à 40 cN/tex.

25 **[023]** Avantageusement, le module final du brin de monofilaments textiles à bas module est inférieur ou égal à 20 cN/tex, de préférence à 15 cN/tex et plus préférentiellement à 10 cN/tex.

30 **[024]** Avantageusement, le rapport du module final du brin de monofilaments textiles à haut module sur le module final du brin de monofilaments textiles à bas module est supérieur ou égal à 2, de préférence à 5 et plus préférentiellement à 7. Dans les modes de réalisation avantageux de l'invention, ce rapport est inférieur ou égal à 15 et de préférence à 10.

35 **[025]** Dans la présente demande, on entend par textile ou matériau textile, de manière très générale, tout matériau en une matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre ou film par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par exemple, sans que les

exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

[026] Bien que des matériaux en matière non polymérique (par exemple en matière minérale telle que du verre ou en matière organique non polymérique telle que carbone) soient compris dans la définition de matériau textile, l'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, tant du type thermoplastique que du type non thermoplastique.

[027] A titre d'exemples de matières polymériques, du type thermoplastiques ou non, on citera par exemple les celluloses, notamment la rayonne, les alcools polyvinyliques (en abrégé « PVA »), les polycétones, les aramides (polyamides aromatiques), les polyesters aromatiques, les polybenzazoles (en abrégé « PBO »), les polyimides, les polyesters, notamment ceux choisis parmi PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

[028] Dans un mode de réalisation, dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle, les directions D1 et D2 sont identiques.

[029] Avantageusement, les directions D1, D2 et D3 sont identiques dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle et les directions D1 et D3 sont identiques dans le cas où R2 est sensiblement nulle. On a ainsi un procédé de fabrication plus rapide et moins coûteux. En effet, on réduit les torsions R1' et R2' à appliquer à chaque brin au strict nécessaire. En effet, dans ce mode de réalisation, les torsions résiduelles R1 et R2 proviennent de la consommation totale des torsions R1' et R2' par la torsion finale R3 contrairement à un procédé dans lequel les torsions R1' et R2' seraient supérieures (ou égale) à R3 et dans lequel les torsions résiduelles R1 et R2 proviendraient du surplus de torsions R1' et R2'.

[030] Dans un mode de réalisation préféré, les monofilaments textiles à haut module sont en polyamide aromatique, de préférence en aramide.

[031] Par monofilament en aramide, on rappelle de manière bien connue qu'il s'agit d'un monofilament de macromolécules linéaires formées de groupes aromatiques liés entre eux par des liaisons amides dont au moins 85 % sont directement liées à deux noyaux aromatiques, et plus particulièrement de fibres en poly(p-phénylène téréphthalamide) (ou PPTA), fabriquées depuis fort longtemps à partir de compositions de filage optiquement anisotropes.

[032] Dans un mode de réalisation préféré, les monofilaments à bas module sont en un matériau sélectionné parmi les celluloses, les alcools polyvinylques, les polycétones, les polyamides aliphatiques, les polyesters, les polybenzazoles, les polyimides et les mélanges de monofilaments de ces matériaux, de préférence sélectionné parmi les polyamides aliphatiques, les polyesters et les mélanges de monofilaments de ces matériaux.

[033] Par monofilament en polyester, on rappelle de manière bien connue qu'il s'agit d'un monofilament de macromolécules linéaires formées de groupes liés entre eux par des liaisons esters. Les polyesters sont fabriqués par polycondensation par estérification entre un diacide carboxylique, ou de l'un de ses dérivés, et un diol. Par exemple, le polyéthylène téréphthalate peut être fabriqué par polycondensation de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol.

[034] Par monofilament en nylon, on rappelle de manière bien connue qu'il s'agit d'un monofilament de macromolécules obtenue à partir d'une chaîne synthétique polyamide dans laquelle les liaisons amides sont liées directement à un ou plusieurs groupement aliphatique ou cyclo-aliphatique. Un exemple de nylon est le poly-(hexaméthylène adipamide).

[035] De manière bien connue de l'homme du métier, les torsions peuvent être mesurées et exprimées de deux manières différentes, soit et de manière simple en nombre de tours par mètre (t/m), soit et ce qui est plus rigoureux lorsqu'on souhaite comparer des matériaux de natures (masses volumiques) et/ou de titres différents, en angle d'hélice des monofilaments ou ce qui est équivalent sous forme d'un facteur de torsion K.

[036] Avantageusement, R3 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence de 250 à 400 tours par mètre. La torsion R3 pilote l'endurance de l'élément de renfort. Ainsi, en fonction de l'endurance souhaitée, on peut choisir la torsion R3 adaptée. Plus la torsion R3 est élevée, meilleure est l'endurance. Ainsi, on choisira plus préférentiellement une torsion R3 allant de 280 à 400 tours par mètre.

[037] Avantageusement, l'élément de renfort présente un facteur de torsion allant de 130 à 200, de préférence de 140 à 190. Un tel facteur de torsion permet d'obtenir un élément de renfort endurant et présentant une force à rupture élevée et dans lequel la torsion et les titres des brins sont compatibles avec des cadences de fabrication élevées.

[038] Le facteur de torsion K de l'élément de renfort est lié à la torsion R3 de l'élément de renfort selon la relation connue qui suit :

$$K = (\text{Torsion R3}) \times [(\text{Titre T3} / (1000 \cdot \rho_3))]^{1/2}$$

dans laquelle la torsion R3 est exprimée en tours par mètre (t/m), le titre T3=T1+T2 est exprimé en tex (poids en gramme de 1000 mètres), et enfin ρ_3 est la densité ou masse volumique (en g/cm³) du matériau constitutif de l'élément de renfort (par exemple, environ 1,50 g/cm³ pour la cellulose, 1,44 g/cm³ pour l'aramide, 1,38 g/cm³ pour un polyester tel que PET, 1,14 g/cm³ pour le nylon). Dans le cas d'un élément de renfort hybride de l'invention, ρ_3 est bien entendu une moyenne des densités ρ_1 et ρ_2 des brins de monofilaments haut module et bas module pondérée par les titres respectifs T1 et T2 de ces brins : $\rho_3 = (\rho_1 \cdot T_1 + \rho_2 \cdot T_2) / (T_1 + T_2)$

[039] Avantageusement, R1 va de 10 à 150 tours par mètre, de préférence de 20 à 120 tours par mètre et plus préférentiellement de 50 à 110 tours par mètre. Pour une torsion résiduelle R1 trop élevée, on obtiendrait un module de l'élément de renfort trop élevé, notamment aux faibles allongements, ce qui induirait des problèmes lors du procédé de fabrication du pneumatique. Au contraire, une torsion résiduelle R1 trop faible ne permet pas de compenser la perte de force à rupture provenant de la torsion R3 apportant l'endurance.

[040] Dans le mode de réalisation dans lequel R2 est sensiblement non nulle, R2 va de 10 à 100 tours par mètre, de préférence de 15 à 75 tours par mètre et plus préférentiellement de 20 à 60 tours par mètre.

[041] Avantageusement, le rapport R1/R3 va de 0,05 à 0,45, de préférence de 0,10 à 0,40, préférentiellement de 0,13 à 0,40, plus préférentiellement de 0,13 à 0,36 et encore plus préférentiellement de 0,20 à 0,35. De tels rapports R1/R3 permettent d'obtenir, pour une torsion R3 donnée, une bonne endurance de l'élément de renfort et une force à rupture satisfaisante, tout en conservant un allongement à rupture suffisant pour ne pas induire de problèmes lors du procédé de fabrication du pneumatique, notamment lors de la conformation du pneumatique.

[042] Avantageusement, le produit R1.R3 est supérieur ou égal à 3000, de préférence à 15000, préférentiellement à 30000 et encore plus préférentiellement à 44000. En effet, plus R3 est élevée, meilleure est l'endurance de l'élément de renfort. Plus R1 est faible, et donc R1 est élevée, meilleure est la force à rupture. Ainsi, plus élevée est la valeur du produit R1.R3, meilleurs sont à la fois l'endurance et la force à rupture de l'élément de renfort. Toutefois, plus R3 est élevée, plus les risques de

dispersion de la valeur de la force à rupture des éléments de renfort sont élevés. Ainsi, avantageusement, le produit R1.R3 est inférieur ou égal à 48000. En limitant la valeur du produit R1.R3 à 48000, on réduit les risques de variabilité industrielle de la force à rupture.

5

[043] Avantageusement, le rapport R3/R2 et R3 vérifient R3/R2 va de 0,10 à 10,50 et R3 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence R3/R2 va de 2,00 à 8,25 et R3 va de 250 à 400 tours par mètre, préférentiellement R3/R2 va de 2,00 à 7,10 et R3 va de 280 à 400 tours par mètre. Encore plus préférentiellement, R3/R2 et R3 vérifient R3/R2 va de 3,20 à 8,75 et R3 va de 235 à 375 tours par mètre. Dans les intervalles R3/R2 et pour les valeurs R3 décrites ci-dessus, on améliore le compromis force à rupture/endurance.

10

[044] Avantageusement, le rapport R1/R2 va de 1,90 à 10,00, de préférence de 1,90 à 5,00 et plus préférentiellement de 1,90 à 2,50.

15

[045] Dans un mode de réalisation, le titre T1 du brin de monofilaments textiles à haut module va de 90 à 400 tex, de préférence de 100 à 350 tex et plus préférentiellement de 140 à 210 tex.

20

[046] Dans un autre mode de réalisation, le titre T2 du brin de monofilaments textiles à bas module va de 80 à 350 tex, de préférence de 90 à 290 tex et plus préférentiellement de 120 à 190 tex bornes incluses.

25

[047] De tels titres T1 et T2 sont compatibles avec une utilisation en pneumatique. Des titres plus faibles ne présenteraient pas une force à rupture suffisante alors que des titres plus élevés conduiraient à des éléments de renfort trop gros et difficilement utilisable en pneumatique.

30

[048] La force à rupture de l'élément de renfort est supérieure ou égale à 30 daN, de préférence supérieure ou égale à 35 daN. Plus la force à rupture est élevée, meilleure est sa résistance aux agressions, notamment aux agressions de type « road hazard » comprenant par exemple les nids de poule et les chocs de trottoir. La force à rupture, mesurée selon la norme ASTM D 885/D 885MA de janvier 2010, peut être déterminée aussi à partir d'éléments de renfort écrus, c'est-à-dire dépourvus de colle qu'aux éléments de renfort encollés, c'est-à-dire recouverts d'une couche de colle. Dans le cas des éléments de renfort encollés, la détermination peut être effectuée indifféremment aussi bien aux éléments de renfort issus directement de fabrication qu'aux éléments de renfort extraits de produit semi-fini ou de pneumatique.

35

[049] L'invention a pour autre objet, un produit semi-fini comprenant un élément de renfort tel que défini ci-dessus noyé dans une matrice d'élastomère. Un exemple de produit semi-fini conforme à l'invention est une nappe d'éléments de renfort comprenant les éléments de renfort noyés dans une matrice d'élastomère formée par calandrage des éléments de renfort entre deux bandes de d'élastomère.

[050] L'invention a également pour objet un pneumatique comprenant au moins un élément de renfort tel que défini ci-dessus.

[051] Les pneumatiques de l'invention, en particulier, peuvent être destinés à des véhicules à moteur du type tourisme, 4x4, "SUV" (Sport Utility Vehicles), mais également à des véhicules deux-roues tels que motos, ou à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, engins agricoles ou de Génie civil, autres véhicules de transport ou de manutention.

[052] De préférence, les pneumatiques peuvent être destinés à des véhicules à moteur du type tourisme, 4x4, "SUV" (Sport Utility Vehicles).

[053] Dans un mode de réalisation, le pneumatique comprenant deux bourrelets comportant chacun au moins une structure annulaire de renfort et une armature de carcasse ancrée dans chacun des bourrelets par un retournement autour de la structure annulaire de renfort, l'armature de carcasse comprend au moins un élément de renfort tel que défini ci-dessus.

[054] Dans un autre mode de réalisation, le pneumatique comprenant deux bourrelets comportant chacun au moins une structure annulaire de renfort et une armature de carcasse ancrée dans chacun des bourrelets par un retournement autour de la structure annulaire de renfort, le pneumatique comprenant une armature de sommet disposée radialement extérieure à l'armature de carcasse, l'armature de sommet comprenant une armature de travail et une armature de frettage disposée radialement extérieure à l'armature de travail, l'armature de frettage comprend au moins un élément de renfort tel que défini ci-dessus.

[055] De préférence, la nappe de frettage comprend les éléments de renfort textiles de frettage tel que défini ci-dessus et sensiblement parallèles les uns aux autres. De tels éléments de renfort de frettage forment un angle au plus égal à 10°, de préférence allant de 5° à 10° avec la direction circonférentielle du pneumatique.

[056] Dans encore un autre mode de réalisation, le pneumatique comprenant deux bourrelets comportant chacun au moins une structure annulaire de renfort et une armature de carcasse ancrée dans chacun des bourrelets par un retournement autour

de la structure annulaire de renfort, le pneumatique comprenant une armature de renfort de flanc, l'armature de renfort de flanc comprend au moins un élément de renfort tel que défini ci-dessus.

[057] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le pneumatique est adapté pour un roulage à plat.

[058] En effet, depuis quelques années, les manufacturiers de pneumatiques cherchent à supprimer la nécessité de la présence d'une roue de secours à bord du véhicule tout en garantissant la possibilité au véhicule de poursuivre sa route malgré une perte importante ou totale de pression d'un ou plusieurs pneumatiques. Cela permet par exemple de se rendre à un point de dépannage sans devoir s'arrêter, dans des circonstances souvent hasardeuses, pour installer la roue de secours.

[059] Une solution envisagée est l'utilisation de pneumatiques adaptés pour un roulage à plat et pourvus de flancs autoporteurs, (parfois désignés par les appellations commerciales en langue anglaise « ZP » pour « zero pressure » ou « SST » pour « self supporting tire »).

[060] Lorsque la pression de gonflage est proche de la pression de service (on parle alors de mode « roulage normal »), il est souhaitable que le pneumatique présente des performances, dites performances « RMG » (Roulage Mode Gonflé), aussi élevées que possible. Ces performances RMG comprennent, entre autres, la masse, la résistance au roulement ou encore le confort.

[061] Lorsque la pression de gonflage est significativement abaissée par rapport à la pression de service, voire même nulle (on parle alors de mode « roulage à plat »), le pneumatique doit permettre de rouler une distance donnée à une vitesse donnée. Cette performance, dite performance « RME » (Roulage Mode Etendu), est requise par la législation ou par les constructeurs automobiles pour permettre au manufacturier de présenter le pneumatique comme adapté pour le roulage à plat. Cette performance est largement tributaire de l'endurance des éléments de renfort de l'armature de carcasse, endurance avantageusement élevée grâce aux éléments de renfort selon l'invention.

[062] L'invention est particulièrement avantageuse dans le cas d'un élément de renfort dans lequel le brin haut module est constitué de monofilaments en aramide et le brin bas module est constitué de monofilament en polyester. En effet, l'élément de renfort présente un module relativement faible aux faibles déformations (en mode roulage normal), en l'espèce celui du polyester, qui s'avère suffisant pour assurer les performances RMG. L'élément de renfort présente un module relativement

élevé aux fortes déformations (en mode roulage à plat), en l'espèce celui de l'aramide, qui s'avère suffisant pour assurer, à lui seul, la performance RME.

[063] Un tel pneumatique adapté pour un roulage à plat comprend de préférence un insert de flanc disposé axialement à l'intérieur de l'armature de carcasse.

5 **[064]** Avantageusement, l'armature de carcasse comprend une seule nappe de carcasse.

10 **[065]** La présence d'une seule nappe de carcasse permet d'obtenir un pneumatique dont l'armature de carcasse est plus souple qu'un pneumatique dont l'armature de carcasse comprendrait deux nappes de carcasse. Ainsi, on réduit la raideur verticale du pneumatique et on améliore le confort de ce dernier, le rapprochant ainsi, dans le cas d'un pneumatique adapté pour le roulage à plat, du confort d'un pneumatique standard dépourvu de flancs autoporteurs.

[066] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un élément de renfort tel que décrit ci-dessus, dans lequel :

15 - on obtient le brin de monofilaments textiles à haut module avec une torsion initiale R1' selon une direction D1',

- on obtient le brin de monofilaments textiles à bas module avec une torsion initiale R2' selon une direction D2',

20 - on enroule les brins de monofilaments textiles à haut et bas module l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3 de sorte que :

- le brin de monofilaments textiles à haut module présente une torsion résiduelle R1 selon une direction D1, et

- le brin de monofilaments textiles à bas module présente une torsion résiduelle R2 selon une direction D2,

25 - les torsions résiduelles R1 et R2 étant telles que :

- R1>R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle

- R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

[067] Dans un mode de réalisation préféré, R1'<R2'.

[068] Dans un mode de réalisation préféré, R1'<R3.

30 **[069]** De préférence, D1' et D2' sont identiques.

[070] Avantageusement, D3 est opposée à D1' et D2'.

[071] De préférence, R1'<R3 et R2'<R3.

[072] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins dans lesquels:

- la figure 1 est une vue en coupe radiale d'un pneumatique adapté pour un roulage à plat selon un premier mode de réalisation de l'invention;
- la figure 2 illustre une vue de détails d'un élément de renfort du pneumatique de la figure 1 ;
- les figures 3 et 4 sont des vues analogues à celle de la figure 1 de pneumatiques respectivement selon des deuxièmes et troisièmes modes de réalisation ; et
- la figure 5 représente des courbes force-allongement de différents éléments de renfort.

[073] Dans l'emploi du terme « radial », il convient de distinguer plusieurs utilisations différentes du mot par la personne du métier. Premièrement, l'expression se réfère à un rayon du pneumatique. C'est dans ce sens qu'on dit d'un point A qu'il est « radialement intérieur » à un point B (ou « radialement à l'intérieur » du point B) s'il est plus près de l'axe de rotation du pneumatique que le point B. Inversement, un point C est dit « radialement extérieur à » un point D (ou « radialement à l'extérieur » du point D) s'il est plus éloigné de l'axe de rotation du pneumatique que le point D. On dira qu'on avance « radialement vers l'intérieur (ou l'extérieur) » lorsqu'on avance en direction des rayons plus petits (ou plus grands). Lorsqu'il est question de distances radiales, ce sens du terme s'applique également.

[074] En revanche, un élément de renfort ou une armature est dit « radial » lorsque l'élément de renfort ou les éléments de renfort de l'armature font avec la direction circonférentielle un angle supérieur ou égal à 65° et inférieur ou égal à 90°.

[075] Enfin, par « coupe radiale » ou « section radiale » on entend ici une coupe ou une section selon un plan qui comporte l'axe de rotation du pneumatique.

[076] Une direction « axiale » est une direction parallèle à l'axe de rotation du pneumatique. Un point E est dit « axialement intérieur » à un point F (ou « axialement à l'intérieur » du point F) s'il est plus près du plan médian du pneumatique que le point F. Inversement, un point G est dit « axialement extérieur à » un point H (ou « axialement à l'extérieur » du point H) s'il est plus éloigné du plan médian du pneumatique que le point H.

[077] Le « plan médian » du pneumatique est le plan qui est normal à l'axe de rotation du pneumatique et qui se situe à équidistance des structures annulaires de renfort de chaque bourrelet.

5 **[078]** Une direction « circonférentielle » est une direction qui est perpendiculaire à la fois à un rayon du pneumatique et à la direction axiale.

[079] EXEMPLES DE PNEUMATIQUE SELON L'INVENTION

10 **[080]** On a représenté schématiquement sur la figure 1, vue en coupe radiale, un pneumatique selon un premier mode de réalisation de l'invention désigné par la référence générale 10. Le pneumatique 10 est du type pour roulage à plat. Le pneumatique 10 est pour véhicule de tourisme.

15 **[081]** Ce pneumatique 10 comporte un sommet 12 comprenant une armature de sommet 14 comprenant une armature de travail 15 comprenant deux nappes de travail 16, 18 et une armature de frettage 17 comprenant une nappe de frettage 19. L'armature de sommet 14 est surmontée d'une bande de roulement 20. Ici, l'armature de frettage 17 est disposée radialement extérieure à l'armature de travail 15. L'armature de frettage 17 est radialement intercalée entre l'armature de travail 15 et la bande de roulement 20. Deux flancs autoporteurs 22 prolongent le sommet 12 radialement vers l'intérieur.

20 **[082]** Le pneumatique 10 comporte en outre deux bourrelets 24 radialement intérieurs aux flancs 22 et comportant chacun une structure annulaire de renfort 26, en l'occurrence une tringle 28, surmontée d'un masse de gomme 30 de bourrage sur tringle, ainsi qu'une armature de carcasse radiale 32.

25 **[083]** L'armature de carcasse 32 comporte de préférence une seule nappe de carcasse 34 d'éléments de renfort 36, l'armature de carcasse 32 étant ancrée dans chacun des bourrelets 24 par un retournement autour de structure annulaire de renfort 26, de manière à former dans chaque bourrelet 24 un brin aller 38 s'étendant depuis les bourrelets à travers les flancs vers le sommet, et un brin retour 40, l'extrémité radialement extérieure 42 du brin retour 40 étant sensiblement à mi-hauteur du pneumatique. L'armature de carcasse 32 s'étend depuis les bourrelets 24 à travers les flancs 22 vers le sommet 12. L'armature de sommet 14 est disposée radialement extérieure à l'armature de carcasse 32. Ainsi, l'armature de sommet 14 est radialement intercalée entre l'armature de carcasse 32 et la bande de roulement 20.

5 [084] Les compositions de caoutchouc utilisées pour les nappes de sommet 16, 18 et de carcasse 34 sont des compositions conventionnelles pour calandrage d'éléments de renfort, typiquement à base de caoutchouc naturel, de noir de carbone, d'un système de vulcanisation et des additifs usuels. L'adhésion entre l'élément de renfort textile et la composition de caoutchouc qui l'enrobe est assurée par exemple par une colle usuelle du type RFL.

10 [085] Le pneumatique 10 comporte encore deux inserts de flanc 44 disposés axialement à l'intérieur à l'armature de carcasse 32. Ces inserts 44 avec leur section radiale caractéristique en forme de croissant sont destinés à renforcer le flanc. Ils comprennent au moins une composition polymérique, de préférence un mélange caoutchouteux. Le document WO 02/096677 donne plusieurs exemples de mélanges caoutchouteux pouvant être utilisés pour former un tel insert. Chaque insert de flanc 44 est susceptible de contribuer à supporter une charge correspondant à une partie du poids du véhicule lors d'une situation de roulage à plat.

15 [086] Le pneumatique comprend également une couche interne 46 d'étanchéité, de préférence en butyl, située axialement intérieure aux flancs 22 et radialement intérieure à l'armature de sommet 14 et s'étendant entre les deux bourrelets 24. Les inserts de flanc 44 sont situés axialement extérieurs à la couche interne 46. Ainsi, les inserts de flanc 44 sont disposés axialement entre l'armature de carcasse 32 et la couche interne 46.

20 [087] La nappe de frette 19 comprend des éléments de renfort textiles de frette 36 selon l'invention formant un angle au plus égal à 10°, de préférence allant de 5° à 10° avec la direction circonférentielle Z du pneumatique 10. En variante, des éléments de renforts non conformes à l'invention pourraient être utilisés. De tels éléments de renforts comprennent par exemple deux brins de monofilaments textiles réalisés dans un matériau thermorétractile, par exemple ici en polyamide 66, chaque brin consistant en deux filés de 140 tex qui ont été retordus ensemble (sur câbleuse directe) à 250 tours/mètre.

25 [088] La nappe de carcasse 34 comprend des éléments de renforts textiles 36 selon l'invention dont un est illustré sur la figure 2. Les éléments de renforts 36 sont parallèles les uns aux autres. Chaque élément de renfort 36 est radial. En d'autres termes, chaque élément de renfort 36 s'étend dans un plan sensiblement parallèle aux directions axiale et radiale du pneumatique 10.

[089] Chaque élément de renfort 36 comprend un unique brin 54 de monofilaments textiles à haut module, ici en polyamide aromatique, par exemple en aramide, et un unique brin 56 de monofilaments textiles à bas module, ici en polyester ou en polyamide aliphatique, par exemple en polyester, enroulés en hélice l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3. Chaque élément de renfort 36 est constitué d'un brin 54 et d'un brin 56.

[090] Ici, la direction D3 est la direction S. La torsion R3 de l'élément de renfort 56 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence de 250 à 400 tours par mètre, plus préférentiellement de 280 à 400 tours par mètre et ici $R3=340$ tours par mètre.

[091] Le polyester est choisi parmi le polyéthylène téréphthalate, le polyéthylène naphthalate, le polybutylène téréphthalate, le polybutylène naphthalate, le polypropylène téréphthalate ou le polypropylène naphthalate. En l'espèce, le polyester est du polyéthylène téréphthalate (PET).

[092] Le titre T1 du brin 54 de monofilaments à haut module va de 90 à 400 tex, de préférence de 100 à 350 tex et plus préférentiellement de 140 à 210 tex. Ici, $T1=167$ tex. Le titre T2 du brin 56 de monofilaments à bas module va de 80 à 350 tex, de préférence de 90 à 290 tex et plus préférentiellement de 120 à 190 tex. Ici, $T2=144$ tex.

[093] Le brin 54 de monofilaments à haut module présente une torsion résiduelle R1 sensiblement non nulle selon la direction D1. Le brin 56 de monofilaments à bas module présente une torsion résiduelle R2 selon la direction D2. Conformément à l'invention, $R1>R2$ dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle et R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

[094] La torsion résiduelle R1 du brin 54 de monofilaments à haut module va de 10 à 150 tours par mètre, de préférence de 20 à 120 tours par mètre et plus préférentiellement de 50 à 110 tours par mètre. Ici, $R1=100$ tours par mètre.

[095] La torsion résiduelle R2 du brin 56 de monofilaments à bas module va de 10 à 100 tours par mètre, de préférence de 15 à 75 tours par mètre et plus préférentiellement de 20 à 60 tours par mètre de sorte que la condition $R1>R2$ ou $R1>0$ soit vérifiée selon que R2 est sensiblement non-nulle ou nulle. Ici, $R2=50$ tours par mètre.

[096] Ici, R2 étant sensiblement non nulle, D1 et D2 sont identiques. Préférentiellement, D1, D2 et D3 sont identiques et sont ici la direction S.

[097] Dans le cas où R2 est sensiblement nulle, D1 et D3 sont identiques.

[098] Le rapport R1/R3 va de 0,05 à 0,45, de préférence de 0,10 à 0,40, préférentiellement de 0,13 à 0,40, plus préférentiellement de 0,13 à 0,36 et encore plus préférentiellement de 0,20 à 0,35. Ici R1/R3=0,29.

5 **[099]** Le produit R1.R3 est supérieur ou égal à 3000, de préférence à 15000, préférentiellement à 30000. Ici R1.R3=34000. Dans d'autres modes de réalisation, on a R1.R3 supérieur ou égal à 44000. Le produit R1.R3 est inférieur ou égal à 48000.

10 **[0100]** L'élément de renfort 36 est tel que le rapport R3/R2 et la valeur de R3 vérifient R3/R2 va de 0,10 à 10,50 et R3 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence R3/R2 va de 2,00 à 8,25 et R3 va de 250 à 400 tours par mètre, préférentiellement R3/R2 va de 2,00 à 7,10 et R3 va de 280 à 400 tours par mètre. Encore plus préférentiellement, R3/R2 et R3 vérifient R3/R2 va de 3,20 à 8,75 et R3 va de 235 à 375 tours par mètre. Ici, R3/R2=6,80 pour R3=340 tours par mètre.

15 **[0101]** En outre, l'élément de renfort 36 est tel que le rapport R1/R2 va de 1,90 à 10,00, de préférence de 1,90 à 5,00 et plus préférentiellement de 1,90 à 2,50. Ici, R2/R2=2,00.

[0102] L'élément de renfort 36 présente un facteur de torsion K allant de 130 à 200, de préférence de 140 à 190. Ici K=160.

20 **[0103]** Le module final Mf1 du brin 54 de monofilaments textiles à haut module est supérieur ou égal à 30 cN/tex, de préférence à 35 cN/tex et plus préférentiellement à 40 cN/tex. Ici, Mf1=64,5 cN/tex.

[0104] Le module final Mf2 du brin 56 de monofilaments textiles à bas module est inférieur ou égal à 20 cN/tex, de préférence à 15 cN/tex et plus préférentiellement à 10 cN/tex. Ici, Mf2=7,1 cN/tex.

25 **[0105]** Le rapport Mf1/Mf2 du module final du brin 54 de monofilaments textiles à haut module sur le module final du brin 56 de monofilaments textiles à bas module est supérieur ou égal à 2, de préférence à 5 et plus préférentiellement à 7. De préférence, Mf1/Mf2 est inférieur ou égal à 15 et de préférence à 10. Ici, Mf1/Mf2=9,1.

30 **[0106]** La force à rupture de l'élément de renfort 36 est supérieure ou égale à 30 daN, de préférence supérieure ou égale à 35 daN. Ici, Fr=37,5 daN sur l'élément de renfort 36 revêtu d'une couche de colle, par exemple une couche de colle de type RFL et Fr=38,1 daN sur l'élément de renfort 36 écru dépourvu de couche colle.

[0107] Les valeurs décrites ci-dessus sont mesurées sur des éléments de renfort directement fabriqués. En variante, les valeurs décrites ci-dessus sont mesurées sur des éléments de renfort extraits d'un produit semi-fini ou d'un pneumatique.

[0108] On a représenté sur les figures 3 et 4, des pneumatiques respectivement selon des deuxième et troisième modes de réalisation de l'invention. Les éléments analogues à ceux du premier mode de réalisation sont désignés par des références identiques.

[0109] A la différence du pneumatique 10 du premier mode de réalisation, le pneumatique 10 selon le deuxième mode de réalisation de la figure 3 n'est pas adapté pour un roulage à plat. Ainsi, il est dépourvu des inserts de flancs 44.

[0110] Dans une variante, le pneumatique 10 du deuxième mode de réalisation comprend des éléments de renforts de frettage conformes à l'invention. Dans une autre variante, le pneumatique 10 du deuxième mode de réalisation comprend des éléments de renforts de frettage non conformes à l'invention.

[0111] A la différence du pneumatique du deuxième mode de réalisation, le pneumatique 10 selon le troisième mode de réalisation de la figure 4 comprend une armature 48 de renfort de flanc comprenant de préférence une unique nappe 50 de renfort de flanc.

[0112] L'armature de renfort de flanc 48 est agencée axialement à l'extérieur du brin aller 38 et s'étend, dans chaque bourrelet 24, axialement à l'extérieur du brin retour 40 de la nappe de carcasse 34. En variante, l'armature de renfort de flanc 48 peut être agencée radialement entre le brin aller 38 et le brin retour 40 de la nappe de carcasse 34.

[0113] L'extrémité 52 radialement intérieure de l'armature de renfort de flanc 48 est radialement à l'intérieur de l'extrémité 53 radialement extérieure du brin retour 40 de l'armature de carcasse 32. L'extrémité 54 radialement extérieure de l'armature de renfort de flanc 25 est axialement à l'intérieur de l'extrémité 55 axialement extérieure de la nappe de sommet radialement adjacente à l'armature de renfort de flanc 48, ici la nappe de travail 18 radialement la plus à l'intérieur. D'autres configurations des extrémités 52 et 54 par rapport aux extrémités 53 et 55 sont possibles et par exemple décrites dans WO2014040976.

[0114] Dans ce troisième mode de réalisation, l'armature de renfort de flanc comprend des éléments de renfort conformes à l'invention.

[0115] On pourra également imaginer un pneumatique selon le troisième mode de réalisation comprenant des éléments de renfort de frettage conformes ou non à l'invention et des éléments de renfort de carcasse conformes ou non à l'invention.

[0116] PROCEDE DE FABRICATION DE L'ELEMENT DE RENFORT

[0117] On va maintenant décrire un procédé de fabrication d'un élément de renfort 36.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre avec des métiers à anneaux bien connus de l'homme du métier mais également sur des câbleuses directes.

5 [0118] Dans une étape d'obtention du brin 54 de monofilaments textiles à haut module, on part d'un filé de monofilaments textiles à haut module et on retord ce filé selon une direction D1' avec une torsion initiale R1'. On obtient le brin 54.

10 [0119] Dans une autre étape cette fois-ci d'obtention du brin 56 de monofilaments textiles à bas module, on part d'un filé de monofilaments textiles à bas module et on retord ce filé selon une direction D2' avec une torsion initiale R2'. On obtient le brin 56.

15 [0120] Chaque filé (en anglais « *yarn* »), à l'état initial c'est-à-dire dépourvu de torsion ; de manière bien connue, est formé d'une pluralité de monofilaments textiles élémentaires, typiquement plusieurs dizaines à plusieurs centaines, de diamètre très fin généralement inférieur à 25 µm. Au sein de chaque brin 54', 56', les monofilaments textiles élémentaires se voient ainsi imposés une déformation en hélice autour de l'axe du brin fibre.

20 [0121] D1' et D2' sont identiques et ici sont la direction Z. De plus, R1'<R2' avec ici R1'=240 tours par mètre et R2'=290 tours par mètre.

25 [0122] Puis, on enroule les brins 54, 56 de monofilaments textiles à haut et bas module l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3 de sorte que d'une part, le brin de monofilaments textiles à haut module présente une torsion résiduelle R1, ici sensiblement non nulle, selon une direction D1, et d'autre part, le brin de monofilaments textiles à bas module présente une torsion résiduelle R2 selon une direction D2. Les torsions résiduelles R1 et R2 sont telles que R1>R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle et R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle. En l'espèce, dans l'exemple de l'élément de renfort 36, R1>R2.

30 [0123] A cet effet, on enroule les brins 54, 56 avec une torsion R3 telle que R1'<R3 et R2'<R3 et avec ici R3=340 tours par mètre dans la direction D3 opposée aux directions D1' et D2'.

[0124] MESURES ET TESTS COMPARATIFS

[0125] On a comparé dans le tableau 1 des caractéristiques de l'élément de renfort 36 selon l'invention, d'un autre élément de renfort 37 selon l'invention, et d'autres éléments de renfort formant des exemples comparatifs. Pour tous ces éléments de renforts, T1=167 tex et T2=144 tex. Le PET est commercialisé par la société Hyosung sous la dénomination HSP40 NAA. L'aramide est commercialisée par la société Teijin sous la dénomination Twaron 1000.

[0126] Les forces à ruptures, déterminées selon la norme ASTM D 885/D 885MA de janvier 2010, sont mesurées à 20°C sur des éléments de renfort écrus (c'est-à-dire non encollés) qui ont été soumis à un conditionnement préalable. Par "conditionnement préalable", on entend le stockage des éléments de renfort (après séchage) pendant au moins 24 heures, avant mesure, dans une atmosphère standard selon la norme européenne DIN EN 20139 (température de 20 ± 2°C ; hygrométrie de 65 ± 2 %).

[0127] Le titre (ou densité linéique) des brins élémentaires ou des éléments de renfort est déterminé selon la norme ASTM D1423. Le titre est donné en tex (poids en grammes de 1000 m de produit - rappel: 0,111 tex égal à 1 denier).

[0128] L'endurance est déterminée en conduisant un test d'endurance en flexion conforme à la norme ASTM D430-06 (Méthode A) au cours duquel on fait réaliser un mouvement de va-et-vient à un produit semi fini comprenant plusieurs éléments de renforts noyés dans une matrice d'élastomère au contact d'une poulie. A l'issue de 600,000 cycles, on extrait les éléments de renforts de la matrice d'élastomère et on mesure la force à rupture Ft. On compare cette force à rupture Ft à la force à rupture Fr avant le test d'endurance en flexion. La déchéance en % Dt est donnée par la relation différence $(1-Ft/Fr) \cdot 100$ et l'endurance est donnée par la relation $100 \cdot Ft/Fr$ et est reportée dans le tableau 1

[0129] On a représenté sur la figure 5 les courbes Force-Allongement C₁ à C_V, C₃₆ et C₃₇ de différents éléments de renforts comparatifs I à V, 36 et 37 selon l'invention.

	I	II	III	IV	V	36	37
Courbe	C_I	C_{II}	C_{III}	C_{IV}	C_V	C_{36}	C_{37}
$R1' (t.m^{-1})/D1'$	290/Z	290/Z	240/Z	240/Z	340/Z	240/Z	240/Z
$R2' (t.m^{-1})/D2'$	290/Z	290/Z	240/Z	240/Z	340/Z	290/Z	290/Z
$R1 (t.m^{-1})/D1$	0/S	50/S	100/S	50/S	0/S	100/S	50/S
$R2 (t.m^{-1})/D2$	0/S	50/S	100/S	50/S	0/S	50/S	0/S
$R3 (t.m^{-1})/D3$	290/S	340/S	340/S	290/S	340/S	340/S	290/S
Facteur de torsion	136	160	160	136	160	160	136
Endurance	100	NM	NM	94	>100	170	100
Force à rupture (daN)	38,3	36,6	36,5	38,3	36,8	38,1	39,8

Tableau 1

[0130] La mention NM indique que la valeur n'a pas été mesurée.

5 [0131] La comparaison des éléments de renforts I et V illustre l'effet connu de la torsion R3 sur la force à rupture et l'endurance évoqué dans le préambule de la présente demande. En passant de $R3=290 \text{ t.m}^{-1}$ (I) à $R3=340 \text{ t.m}^{-1}$ (VI), on améliore l'endurance mais on diminue la force à rupture de l'élément de renfort.

10 [0132] La comparaison des éléments de renforts I, II et III montre que deux torsions résiduelles R1, R2 telles que $R1=R2$ ne permettent pas de compenser la perte de force à rupture lié à l'augmentation de la torsion R3 de l'élément de renfort.

15 [0133] La comparaison des éléments de renforts I et IV montre que deux torsions résiduelles R1, R2 telles que $R1=R2$ en maintenant une torsion R3 identique à l'élément de renfort I entraînent un maintien de la force à rupture mais toutefois une diminution de l'endurance.

20 [0134] La comparaison des éléments de renforts I et 36 montre que, conformément à l'invention, deux torsions résiduelles R1, R2 avec R1 telles que $R1>R2$ permettent d'obtenir à la fois une force à rupture équivalente à celle du témoin I et une endurance très nettement améliorée par rapport à celle du témoin I en raison d'une torsion $R3=340 \text{ t.m}^{-1}$ supérieure à celle du témoin ($R3=290 \text{ t.m}^{-1}$).

25 [0135] La comparaison des éléments de renforts I et 37 montre que, conformément à l'invention, deux torsions résiduelles R1, R2 avec R1 telle que $R1>R2$ permettent d'obtenir à la fois une endurance équivalente par rapport à celle du témoin I et une fois une force à rupture améliorée en raison d'une torsion égale à celle du témoin I ($R3=290 \text{ t.m}^{-1}$).

[0136] La comparaison des éléments de renfort IV et 37 montre que, pour une même torsion $R3=290 \text{ t.m}^{-1}$, les deux torsions résiduelles $R1$, $R2$ sensiblement non nulles telles que $R1=R2$ de l'élément de renfort IV entraînent une baisse de l'endurance par rapport au témoin I contrairement à l'élément de renfort 37 dans lequel, pour cette même torsion $R3=290 \text{ t.m}^{-1}$, $R1>R2$ permet d'améliorer la force à rupture sans réduire l'endurance.

5 [0137] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation précédemment décrits.

[0138] En effet, l'armature de carcasse 32 du pneumatique pourra comprendre deux nappes de carcasse 34.

10 [0139] On pourra également prévoir un mode de réalisation dans lequel le brin retour 40 remonte entre la nappe de sommet 18 et le brin aller 38.

[0140] On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que celles-ci soient compatibles entre elles.

REVENDICATIONS

1. Elément de renfort (36) comprenant un unique brin (54) de monofilaments textiles à haut module et un unique brin (56) de monofilaments textiles à bas module, enroulés l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3, le brin (54)

5 de monofilaments textiles à haut module présentant une torsion résiduelle R1 selon la direction D1, le brin (56) de monofilaments textiles à bas module présentant une torsion résiduelle R2 selon la direction D2, les torsions résiduelles R1 et R2 étant telles que :

- R1>R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle
- R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

10 2. Elément de renfort (36) selon la revendication 1, dans lequel, dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle, les directions D1 et D2 sont identiques.

15 3. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel :

- les directions D1, D2 et D3 sont identiques dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle,
- les directions D1 et D3 sont identiques dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

20 4. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monofilaments textiles à haut module sont en polyamide aromatique, de préférence en aramide.

25 5. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monofilaments à bas module sont en un matériau sélectionné parmi les celluloses, les alcools polyvinylques, les polycétones, les polyamides aliphatiques, les polyesters, les polybenzazoles, les polyimides et les mélanges de monofilaments de ces matériaux, de préférence sélectionné parmi les polyamides aliphatiques, les polyesters et les mélanges de monofilaments de ces matériaux.

30 6. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R3 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence de 250 à 400 tours par mètre et plus préférentiellement de 280 à 400 tours par mètre.

7. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant un facteur de torsion allant de 130 à 200, de préférence de 140 à 190.

8. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R1 va de 10 à 150 tours par mètre, de préférence de 20 à 120 tours par mètre et plus préférentiellement de 50 à 110 tours par mètre.

5 9. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans le cas où R2 est sensiblement non nulle, R2 va de 10 à 100 tours par mètre, de préférence de 15 à 75 tours par mètre et plus préférentiellement de 20 à 60 tours par mètre.

10 10. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport R1/R3 va de 0,05 à 0,45, de préférence de 0,10 à 0,40, préférentiellement de 0,13 à 0,40, plus préférentiellement de 0,13 à 0,36 et encore plus préférentiellement de 0,20 à 0,35.

15 11. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le produit R1.R3 est supérieur ou égal à 3000, de préférence à 15000 et préférentiellement à 30000 et encore plus préférentiellement à 44000.

20 12. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport R3/R2 et R3 vérifient R3/R2 va de 0,10 à 10,50 et R3 va de 200 à 450 tours par mètre, de préférence R3/R2 va de 2,00 à 8,25 et R3 va de 250 à 400 tours par mètre, préférentiellement R3/R2 va de 2,00 à 7,10 et R3 va de 280 à 400 tours par mètre.

13. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport R1/R2 va de 1,90 à 10,00, de préférence de 1,90 à 5,00 et plus préférentiellement de 1,90 à 2,50.

25 14. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le titre T1 du brin (54) de monofilaments textiles à haut module va de 90 à 400 tex, de préférence de 100 à 350 tex et plus préférentiellement de 140 à 210 tex.

30 15. Elément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le titre T2 du brin (56) de monofilaments textiles à bas module va de 80 à 350 tex, de préférence de 90 à 290 tex et plus préférentiellement de 120 à 190 tex bornes incluses.

16. Produit semi-fini, **caractérisé en ce qu'il comprend un élément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications précédentes noyé dans une matrice d'élastomère.**

17. Pneumatique (10), **caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.**

18. Pneumatique (10) selon la revendication 17, comprenant deux bourrelets (24) comportant chacun au moins une structure annulaire de renfort (26) et une armature de carcasse (32) ancrée dans chacun des bourrelets (24) par un retournement autour de la structure annulaire de renfort (26), **caractérisé en ce que l'armature de carcasse (32) comprend au moins un élément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.**

19. Procédé de fabrication d'un élément de renfort (36) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel :

- on obtient le brin (54) de monofilaments textiles à haut module avec une torsion initiale R1' selon une direction D1',

- on obtient le brin (56) de monofilaments textiles à bas module avec une torsion initiale R2' selon une direction D2',

- on enroule les brins (54, 56) de monofilaments textiles à haut et bas module l'un autour de l'autre selon une direction D3 avec une torsion R3 de sorte que :

- le brin (54) de monofilaments textiles à haut module présente une torsion résiduelle R1 selon une direction D1, et

- le brin (56) de monofilaments textiles à bas module présente une torsion résiduelle R2 selon une direction D2,

- les torsions résiduelles R1 et R2 étant telles que :

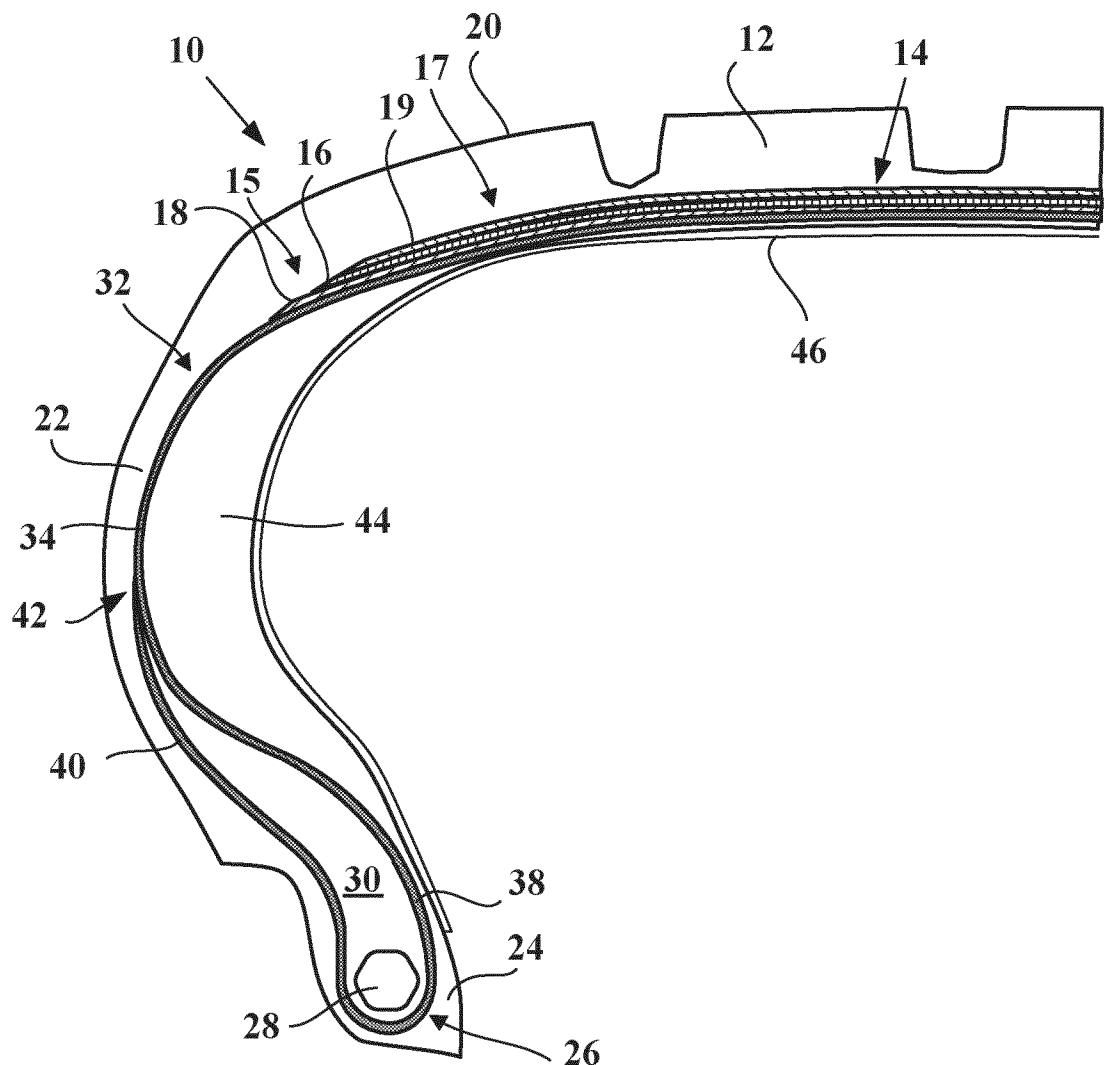
- R1>R2 dans le cas où R2 est sensiblement non-nulle

- R1 est sensiblement non nulle dans le cas où R2 est sensiblement nulle.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel R1'<R2'.

21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, dans lequel R1'<R3 et de préférence R1'<R3 et R2'<R3

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans lequel D1' et D2' sont identiques et de préférence D3 est opposée à D1' et D2'.

**FIG. 1**

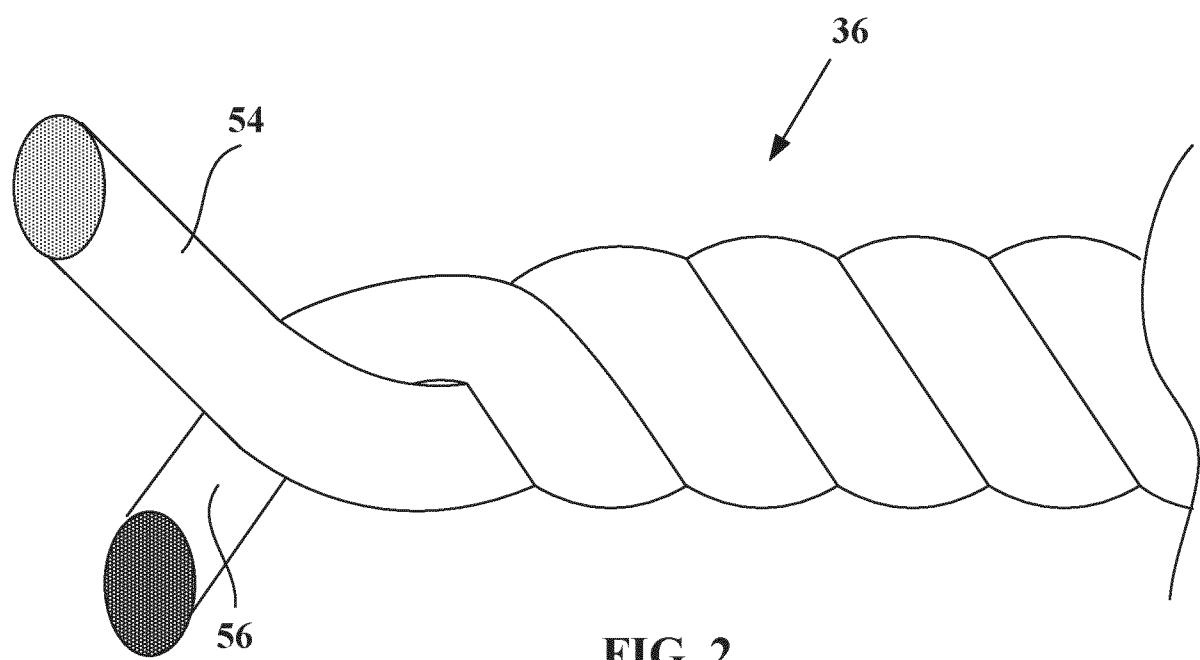


FIG. 2

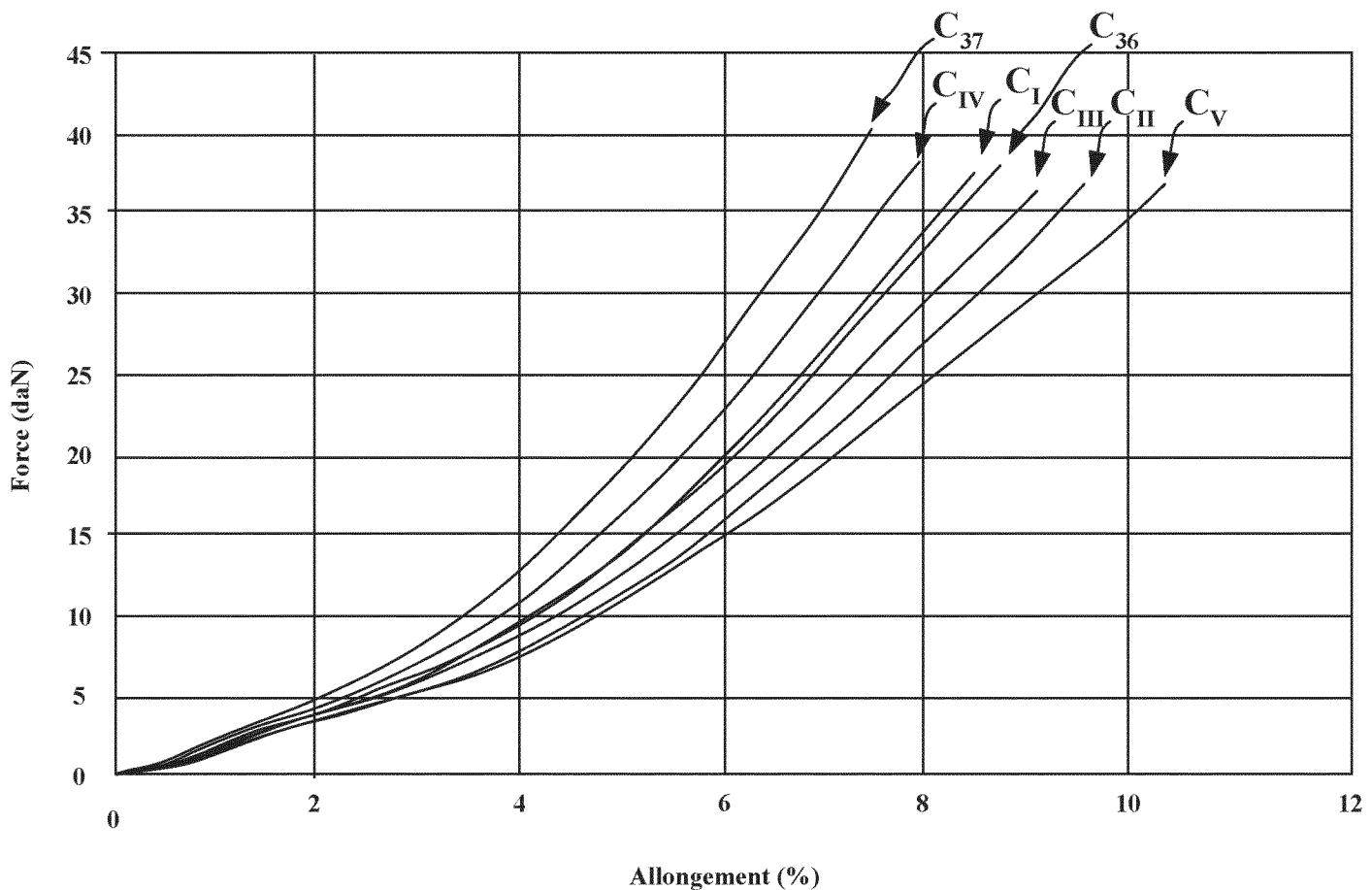
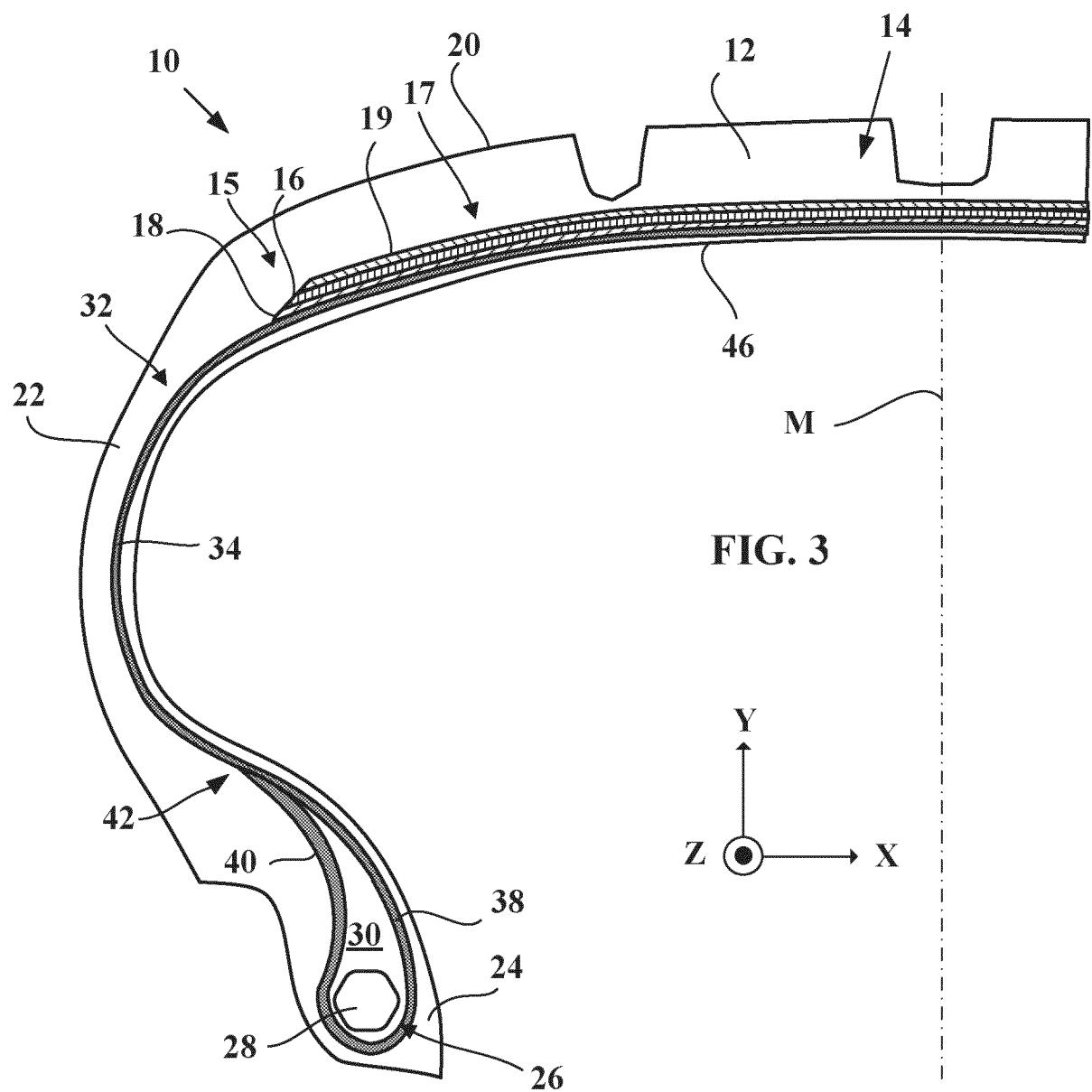
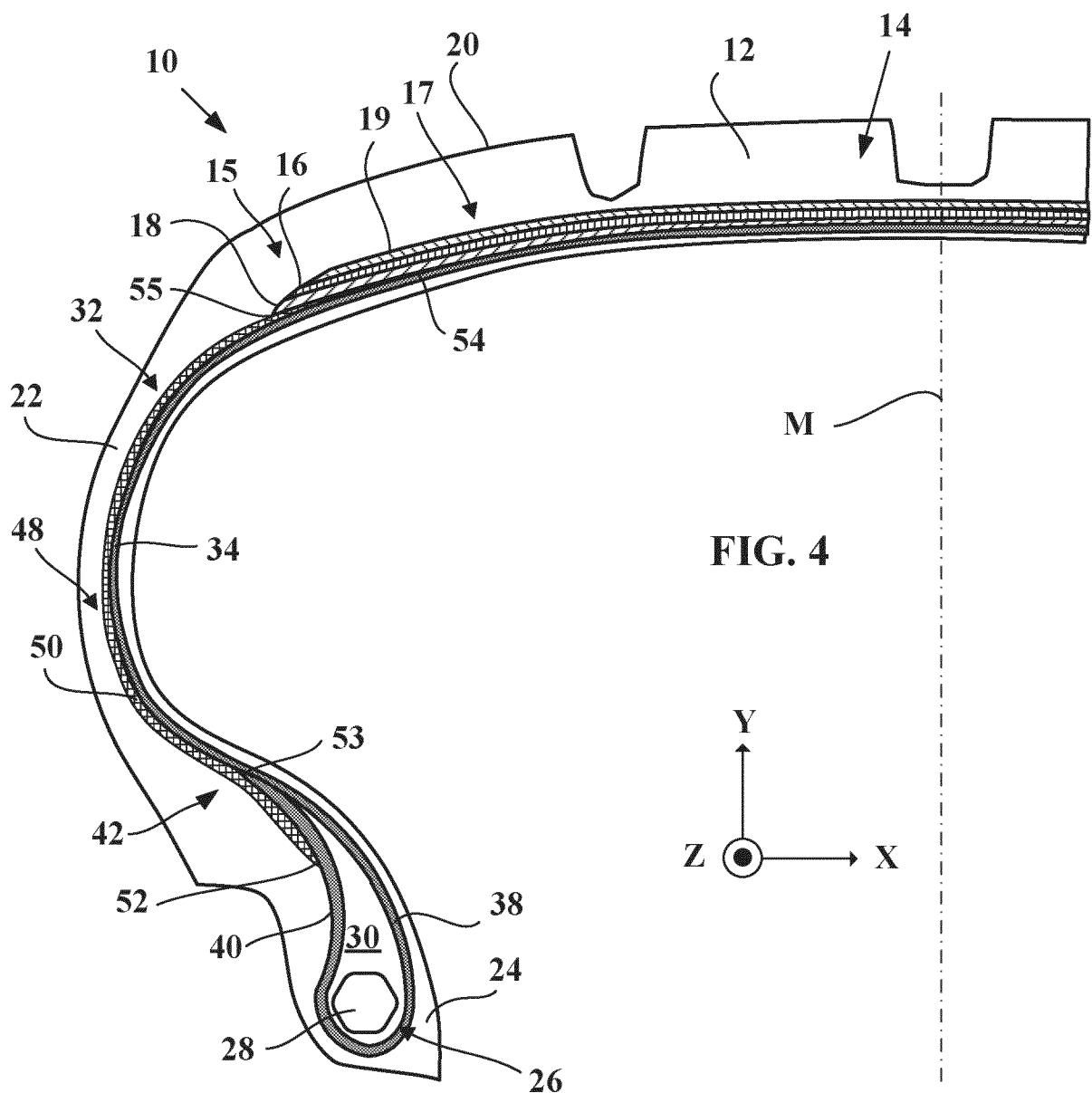


FIG. 5





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/056702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D02G3/48
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)
D02G B60C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 603 071 A (O'NEIL KEVIN B ET AL) 7 September 1971 (1971-09-07) the whole document -----	1,2,5, 7-10, 16-19,22
X	US 4 155 394 A (BHAKUNI ROOP S [US] ET AL) 22 May 1979 (1979-05-22) cited in the application column 1 - column 5, line 62; examples 1B,1D -----	1,2,4-22
X	DE 10 2008 037615 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 2 June 2010 (2010-06-02) the whole document ----- ----- -/-	1,2, 4-11, 14-19,22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 May 2016	03/06/2016

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

Pollet, Didier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/056702

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 558 144 A (NAKAYASU RITSUO [JP] ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) cited in the application column 5, line 4 - column 6, line 30; example A; table 1 -----	1,2, 4-19,22
X	US 4 234 030 A (VAN NIEUWAL JOHN G ET AL) 18 November 1980 (1980-11-18) column 4, line 47 - line 58 -----	1,2,4-7, 14-19,22
A	EP 0 329 593 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 23 August 1989 (1989-08-23) column 3, line 8 - column 5, line 32; figures 2-4 -----	1,16,17, 19
A	EP 2 551 127 A1 (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 30 January 2013 (2013-01-30) paragraph [0008] - paragraph [0013]; table 1 -----	1,16,17, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/056702

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3603071	A	07-09-1971	NONE		
US 4155394	A	22-05-1979	AR 215727 A1 AU 516408 B2 AU 3846978 A BR 7805512 A CA 1092908 A DE 2838046 A1 ES 472815 A1 FR 2402020 A1 GB 2003525 A GR 64853 B GT 197853726 A IT 1098767 B JP S5445007 A JP S61147280 U LU 80025 A1 MY 8300158 A PH 16121 A SE 7808913 A TR 20649 A US 4155394 A ZA 7804248 A		31-10-1979 04-06-1981 07-02-1980 08-05-1979 06-01-1981 15-03-1979 16-10-1979 30-03-1979 14-03-1979 05-06-1980 05-02-1980 18-09-1985 10-04-1979 11-09-1986 12-12-1978 31-12-1983 30-06-1983 01-03-1979 24-03-1982 22-05-1979 28-11-1979
DE 102008037615	A1	02-06-2010	NONE		
US 5558144	A	24-09-1996	DE 69403315 D1 DE 69403315 T2 EP 0661179 A1 US 5558144 A		26-06-1997 28-08-1997 05-07-1995 24-09-1996
US 4234030	A	18-11-1980	CA 1105818 A US 4234030 A		28-07-1981 18-11-1980
EP 0329593	A1	23-08-1989	AU 3002089 A CA 1296977 C DE 68901790 D1 DE 68901790 T2 EP 0329593 A1 ES 2032677 T3 JP 2596608 B2 JP H02145829 A US 4877073 A		17-08-1989 10-03-1992 23-07-1992 24-12-1992 23-08-1989 16-02-1993 02-04-1997 05-06-1990 31-10-1989
EP 2551127	A1	30-01-2013	CN 102899768 A EP 2551127 A1 JP 2013023806 A KR 20130012418 A US 2013025758 A1		30-01-2013 30-01-2013 04-02-2013 04-02-2013 31-01-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/056702

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. D02G3/48
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)
D02G B60C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 603 071 A (O'NEIL KEVIN B ET AL) 7 septembre 1971 (1971-09-07) le document en entier -----	1,2,5, 7-10, 16-19,22
X	US 4 155 394 A (BHAKUNI ROOP S [US] ET AL) 22 mai 1979 (1979-05-22) cité dans la demande colonne 1 - colonne 5, ligne 62; exemples 1B,1D -----	1,2,4-22
X	DE 10 2008 037615 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 2 juin 2010 (2010-06-02) le document en entier ----- -/-	1,2, 4-11, 14-19,22

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 mai 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/06/2016

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

Pollet, Didier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/056702

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 558 144 A (NAKAYASU RITSUO [JP] ET AL) 24 septembre 1996 (1996-09-24) cité dans la demande colonne 5, ligne 4 - colonne 6, ligne 30; exemple A; tableau 1 -----	1,2, 4-19,22
X	US 4 234 030 A (VAN NIEUWAL JOHN G ET AL) 18 novembre 1980 (1980-11-18) colonne 4, ligne 47 - ligne 58 -----	1,2,4-7, 14-19,22
A	EP 0 329 593 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 23 août 1989 (1989-08-23) colonne 3, ligne 8 - colonne 5, ligne 32; figures 2-4 -----	1,16,17, 19
A	EP 2 551 127 A1 (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 30 janvier 2013 (2013-01-30) alinéa [0008] - alinéa [0013]; tableau 1 -----	1,16,17, 19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/056702

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3603071	A	07-09-1971	AUCUN		
US 4155394	A	22-05-1979	AR	215727 A1	31-10-1979
			AU	516408 B2	04-06-1981
			AU	3846978 A	07-02-1980
			BR	7805512 A	08-05-1979
			CA	1092908 A	06-01-1981
			DE	2838046 A1	15-03-1979
			ES	472815 A1	16-10-1979
			FR	2402020 A1	30-03-1979
			GB	2003525 A	14-03-1979
			GR	64853 B	05-06-1980
			GT	197853726 A	05-02-1980
			IT	1098767 B	18-09-1985
			JP	S5445007 A	10-04-1979
			JP	S61147280 U	11-09-1986
			LU	80025 A1	12-12-1978
			MY	8300158 A	31-12-1983
			PH	16121 A	30-06-1983
			SE	7808913 A	01-03-1979
			TR	20649 A	24-03-1982
			US	4155394 A	22-05-1979
			ZA	7804248 A	28-11-1979
DE 102008037615	A1	02-06-2010	AUCUN		
US 5558144	A	24-09-1996	DE	69403315 D1	26-06-1997
			DE	69403315 T2	28-08-1997
			EP	0661179 A1	05-07-1995
			US	5558144 A	24-09-1996
US 4234030	A	18-11-1980	CA	1105818 A	28-07-1981
			US	4234030 A	18-11-1980
EP 0329593	A1	23-08-1989	AU	3002089 A	17-08-1989
			CA	1296977 C	10-03-1992
			DE	68901790 D1	23-07-1992
			DE	68901790 T2	24-12-1992
			EP	0329593 A1	23-08-1989
			ES	2032677 T3	16-02-1993
			JP	2596608 B2	02-04-1997
			JP	H02145829 A	05-06-1990
			US	4877073 A	31-10-1989
EP 2551127	A1	30-01-2013	CN	102899768 A	30-01-2013
			EP	2551127 A1	30-01-2013
			JP	2013023806 A	04-02-2013
			KR	20130012418 A	04-02-2013
			US	2013025758 A1	31-01-2013