

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 138 350

②1 N° d'enregistrement national : **22 07932**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 60 C 9/18 (2022.01)**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.07.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN SOCIETE EN COMMANDITE PAR ACTIONS — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARAN Katia et MOUGIN Catherine.

⑦3 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN SOCIETE EN COMMANDITE PAR ACTIONS.

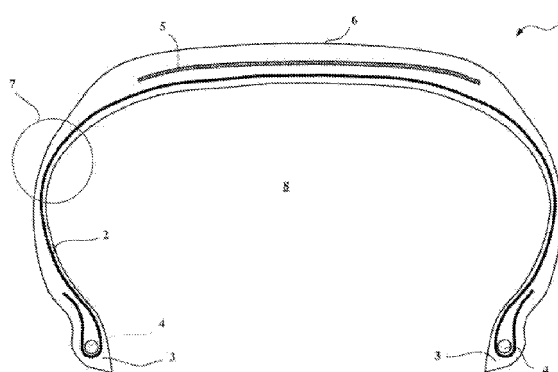
⑦4 Mandataire(s) : REGIMBEAU.

⑤4 Pneumatique à armature de carcasse radiale.

⑤7 La présente invention porte sur un pneumatique (1) à armature de carcasse radiale (2). Le pneumatique (1) comprend, entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse (2) et la cavité (8) du pneumatique (1), un mélange caoutchouteux comprenant une composition à base de :

- un élastomère isoprénique ;
- 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse ;
- un système de réticulation ; et
- 0,7% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'un ou plusieurs agents anti-oxydants.

Figure pour l'abrégé : figure 1a



FR 3 138 350 - A1



Description

Titre de l'invention : Pneumatique à armature de carcasse radiale

DOMAINE DE L'INVENTION

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

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] De façon générale un pneumatique comprend une bande de roulement, destinée à venir en contact avec un sol par l'intermédiaire d'une surface de roulement, dont les deux extrémités axiales sont reliées par l'intermédiaire de deux flancs à deux bourrelets assurant la liaison mécanique entre le pneumatique et la jante sur laquelle il est destiné à être monté. Un pneumatique radial comprend en outre une armature de renforcement, constituée d'une armature de sommet, radialement intérieure à la bande de roulement, et d'une armature de carcasse, radialement intérieure à l'armature de sommet.

[0003] Le mélange caoutchouteux, situé entre l'armature carcasse et la cavité du pneumatique, plus précisément entre l'armature carcasse et la couche d'étanchéité du pneumatique, doit être à la fois une barrière chimique et physique à l'oxygène afin de limiter la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du pneumatique. Le mélange caoutchouteux doit ainsi être capable de réagir avec l'oxygène (barrière chimique) et être imperméable à l'oxygène (barrière physique).

[0004] En limitant la diffusion d'oxygène dans la zone basse et/ou dans le sommet du pneumatique, ce mélange caoutchouteux contribue à l'endurance du pneumatique.

[0005] Il est connu de l'homme de l'art que la réactivité à l'oxygène d'un mélange se traduit par la dégradation de certaines de ces propriétés sur le long terme comme par exemple une augmentation de la rigidité ou la diminution de l'allongement rupture. La dégradation de propriétés peut occasionner une fragilisation du mélange sous fortes sollicitations et in-fine une dégradation de l'endurance du pneu.

[0006] Il est également connu qu'une manière de limiter cette dégradation thermo-oxydante est d'utiliser des agents anti-oxydants pour limiter la formation des radicaux R° ou ROO° . Mais en contrepartie, la capacité du mélange à réagir avec l'oxygène diminue. Une façon d'augmenter la réactivité avec l'oxygène serait d'augmenter la teneur en soufre, mais en conséquence il y aurait un risque accru de formation de nodules lors de la mise en forme du mélange du fait d'une diminution du t_0 de cuisson du mélange.

[0007] Ainsi, un besoin demeure pour la mise à disposition d'un mélange caoutchouteux, pouvant être placé entre l'armature carcasse et la cavité d'un pneumatique, plus pré-

cisément entre l'armature carcasse et la couche d'étanchéité du pneumatique, présentant une meilleure résistance à la dégradation thermo-oxydante sans diminuer sa capacité à réagir avec l'oxygène et sans diminuer la valeur t0 de cuisson du mélange. Avantagusement, la solution proposée permettra de réduire l'empreinte environnementale des pneumatiques à armature de carcasse radiale en incorporant une part non négligeable et encore plus importante de matière recyclées.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

- [0008] La présente invention porte sur un pneumatique à armature de carcasse radiale constituée d'au moins une couche d'éléments de renforcement, le pneumatique comprenant une armature de sommet, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, la bande de roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, caractérisé en ce que le pneumatique comprend, entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la cavité du pneumatique, un mélange caoutchouteux, ledit mélange caoutchouteux comprenant une composition à base de :
- [0009] - un élastomère isoprénique ;
- [0010] - 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse ;
- [0011] - un système de réticulation ; et
- [0012] - 0,7% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'un ou plusieurs agents anti-oxydants.
- [0013] D'autres aspects de l'invention sont tels que décrits ci-dessous et dans les revendications.

DEFINITIONS

- [0014] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.
- [0015] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère ou de caoutchouc, les deux termes étant synonymes.
- [0016] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.
- [0017] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b"

signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on décrit un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on décrit également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

- [0018] L'expression « radial » se réfère à un rayon du pneumatique. C'est dans ce sens qu'on dit d'un point P1 qu'il est « radialement intérieur » à un point P2 (ou « radialement à l'intérieur » du point P2) s'il est plus près de l'axe de rotation du pneumatique que le point P2. Inversement, un point P3 est dit « radialement extérieur à » un point P4 (ou « radialement à l'extérieur » du point P4) s'il est plus éloigné de l'axe de rotation du pneumatique que le point P4. 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.
- [0019] Par « coupe radiale » ou « section radiale » on entend ici une coupe ou une section selon un plan qui contient l'axe de rotation du pneumatique.
- [0020] Une direction « axiale » est une direction parallèle à l'axe de rotation du pneumatique. Un point P5 est dit « axialement intérieur » à un point P6 (ou « axialement à l'intérieur » du point P6) s'il est plus près du plan médian du pneumatique que le point P6. Inversement, un point P7 est dit « axialement extérieur à » un point P8 (ou « axialement à l'extérieur » du point P8) s'il est plus éloigné du plan médian du pneumatique que le point P8. Le « plan médian » du pneumatique est le plan qui est perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique et qui se situe à équidistance des structures annulaires de renforcement de chaque bourrelet.
- [0021] Une direction « circonférentielle » est une direction qui est perpendiculaire à la fois à un rayon du pneumatique et à la direction axiale.
- [0022] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.
- [0023] Le t₀ de cuisson d'un mélange caoutchouteux désigne le temps permettant la processabilité du mélange avant la formation de ponts de réticulation (temps d'induction).

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- [0024] De manière surprenante, les inventeurs ont découvert que l'utilisation de noir de carbone de pyrolyse dans un mélange caoutchouteux permet d'augmenter les teneurs en agents anti-oxydants dans ce dernier sans dégrader la capacité du mélange à réagir avec l'oxygène et sans diminuer le t₀ de cuisson du mélange.

[0025] Ainsi, la présente invention porte sur un pneumatique à armature de carcasse radiale constituée d'au moins une couche d'éléments de renforcement, le pneumatique comprenant une armature de sommet, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, la bande de roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, caractérisé en ce que le pneumatique comprend, entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la cavité du pneumatique, un mélange caoutchouteux, ledit mélange caoutchouteux comprenant, ou consistant en, une composition à base de :

[0026] - un élastomère isoprénique ;

[0027] - 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse ;

[0028] - un système de réticulation ; et

[0029] - 0,7% à 4%, de préférence de 0,8% à 4% en masse, en masse d'un ou plusieurs agents anti-oxydants par rapport à la masse totale de la composition.

[0030] La composition peut en outre comprendre des additifs et agents de mise en œuvre usuels.

[0031] Les différents constituants de la composition peuvent être tels que décrits ci-dessous.

Elastomère

[0032] La composition utile dans le cadre de la présente invention est à base d'un élastomère isoprénique.

[0033] Par « élastomère isoprénique », on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères d'isoprènes (ex. copolymère d'isobutène et d'isoprène) et leurs mélanges.

[0034] De préférence, la composition utile dans le cadre de la présente invention est à base d'un élastomère isoprénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse et leurs mélanges. L'élastomère est alors typiquement constitué de 70 à 100 pce de caoutchouc naturel et de 0 à 30 pce de polyisoprènes de synthèse.

[0035] Dans certains modes de réalisation, la composition utile dans le cadre de la présente invention est à base de caoutchouc naturel. En d'autres termes, la composition ne comprend pas d'autres élastomères.

Charge renforçante

[0036] La composition utile dans le cadre de la présente invention comprend de 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse.

[0037] Le terme « charge renforçante » désigne tout type de charge connue pour ses

capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple les charges organiques telles que le noir de carbone ou le noir de carbone de pyrolyse, ou les charges inorganiques telles que la silice ou l'alumine.

[0038] Outre le noir de carbone de pyrolyse, la composition peut donc également comprendre une charge renforçante inorganique (ex. silice ou alumine) ou une charge renforçante organique telle que le noir de carbone de manière à atteindre une teneur totale en charges renforçantes allant de 40 à 70 pce.

[0039] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend de 40 à 70 pce de charges renforçantes, les charges renforçantes étant du noir de carbone de pyrolyse. Il doit alors être compris que la composition comprend comme seules charges renforçantes le noir de carbone de pyrolyse (la composition ne comprend donc pas de charges renforçantes inorganiques et autres charges renforçantes organiques).

[0040] Les charges renforçantes peuvent être telles que décrites ci-après.

Noir de carbone de pyrolyse

[0041] La composition utile dans le cadre de l'invention comprend au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse.

[0042] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend de 40 à 70 pce de noir de carbone de pyrolyse.

[0043] Par « noir de carbone de pyrolyse », on entend au sens de la présente invention un noir de carbone issu d'un procédé de pyrolyse d'un matériau comprenant au moins un polymère carboné et un noir de carbone, ci-après le matériau à pyrolyser par exemple dans le cadre du recyclage d'un tel matériau. L'état physique sous lequel se présente le matériau à pyrolyser est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, granulé, bande, ou toute autre forme, à l'état réticulé ou non réticulé.

[0044] Préférentiellement, le matériau à pyrolyser peut être récupéré à partir d'articles manufacturés ou de produits générés durant leur fabrication/production (tels que des sous-produits ou des chutes) ; ces articles manufacturés pouvant être choisis dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques, les bandages non pneumatiques, les bandes transporteuses industrielles, les courroies de transmissions, les joints en caoutchouc, les tuyaux en caoutchouc, les semelles de chaussure et les essuie-glaces. Plus préférentiellement encore, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention est un noir de carbone obtenu à partir d'un procédé de pyrolyse dont le matériau à pyrolyser est issu d'articles manufacturés choisis dans le groupe constitué par les bandages pneumatiques et les bandages non pneumatiques.

[0045] La pyrolyse dans le cadre de la présente invention signifie tout type de décomposition thermique en l'absence d'oxygène et dont la matière première est le matériau à pyrolyser tel que défini ci-dessus. Les noirs de carbone de pyrolyse se distinguent

donc des noirs de carbone dits industriels et/ou de grade ASTM en ce que la matière première carbonée utilisée pour la pyrolyse est un matériau comprenant au moins un polymère carboné et un noir de carbone et non des matériaux issus de coupes pétrolières ou issues du charbon ou encore d'huiles d'origine naturelle.

- [0046] Les noirs de carbone de pyrolyse utilisables dans la cadre de la présente invention se distinguent des noirs de carbone connus tels que les noirs de carbone industriels, en particulier les noirs de carbone dit « four » , notamment par une teneur en cendres plus élevée.
- [0047] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente une teneur en cendres allant de 5 à 30% en poids, plus préférentiellement allant de 8 à 25% en poids, plus préférentiellement encore allant de 10 % à 22% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0048] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention a une teneur en soufre supérieure à 2 % en poids, de préférence allant de 2,5 à 5% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0049] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention a une teneur en zinc supérieure ou égale à 2 % en poids, de préférence allant de 2,5 à 8% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [0050] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente une surface spécifique STSA mesurée selon la norme ASTM D 6556-2021 comprise dans un domaine allant de 20 à 200 m²/g, plus préférentiellement allant de 30 à 90 m²/g.
- [0051] Préférentiellement, le noir de carbone de pyrolyse utilisable dans le cadre de la présente invention présente un volume vide mesurée selon la norme ASTM D7854 (2018) et à une pression de 50 MPa compris dans un domaine allant de 30 à 60 ml/100g, plus préférentiellement allant de 35 à 55 ml/100g.
- [0052] La teneur en cendres est déterminée par calcination dans des capsules en platine dans un four à moufle à 825°C selon le protocole suivant. Une capsule est préalablement identifiée avant chaque série de mesure et est tarée à 0,1 mg près et la masse est notée P0. Dans la capsule, on introduit 5 g d'échantillon de noir de carbone de pyrolyse que l'on pèse précisément à 0,1 mg près ; cette masse est notée P1. La capsule et son contenu sont pré-calcinés à l'aide d'un bec bunsen jusqu'à apparition des fumées et inflammation du produit. Une fois la combustion complète du produit, la capsule et son contenu sont introduits dans un four à moufle chauffé à 825 °C pendant 1 h. Au bout d'1 h, la capsule est sortie du four et immédiatement introduite dans un dessiccateur à température ambiante. Lorsque la capsule et les cendres sont revenues à température ambiante, la capsule est de nouveau pesée pour obtenir la masse P2. Finalement, il est

possible d'obtenir le taux de cendres (% cendres) en utilisant la formule ci-dessous :

[0053] [Math.1]

$$\% \text{ cendres} = \frac{P2 - P0}{P1 - P0} \times 100$$

[0054] La teneur en zinc dans le noir de carbone de pyrolyse est réalisée après calcination de l'échantillon, puis reprise des cendres dans un milieu acide et dosage par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif). Les cendres sont obtenues en réalisant le protocole ci-dessus. On prélève environ exactement 100 mg de cendres (prise d'essai) que l'on introduit dans un tube en PFA (perfluoroalkoxy) pour plaque chauffante HotBlock. On ajoute ensuite 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37%, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65% et 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40%. On ferme le tube avec son bouchon et on chauffe à 130°C pendant 2h. Après refroidissement, le contenu est ensuite transvasé à l'aide d'eau ultrapure dans une fiole jaugée en PTFE (polytétrafluoroéthylène) de 100 mL contenant déjà 2g d'acide borique (pour neutraliser l'acide fluorhydrique). On complète avec de l'eau ultrapure jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est diluée par 100, en prélevant 1 mL dans une fiole de 100 mL en PTFE, contenant préalablement 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37%, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65%, 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40% et 2g d'acide borique. Cette solution diluée est ensuite filtrée sur filtre seringue 0,45 µm GHP avant d'être analysée par spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif (ICP-AES). En amont de l'analyse de la solution diluée, au moins 5 étalons sont analysés par ICP-AES à des concentrations en zinc de 0, 0,5, 1, 2 et 5 mg/L. Ces étalons ont été préparés dans des fioles jaugées de 100 mL, par dilution d'une solution commerciale certifiée à une concentration en zinc de 1 g/L.

[0055] Ces fioles jaugées contiennent au préalable 8 mL d'acide chlorhydrique concentré à 37%, 3 mL d'acide nitrique concentré à 65%, 0,5 mL d'acide fluorhydrique à 40% et 2g d'acide borique. Les solutions étalons sont analysées par ICP-AES à une longueur d'onde de $\lambda_{Zn} = 202,613$ nm. Pour chaque concentration (c) étalon, l'intensité du signal du zinc I_{Zn} est reportée sur un graphique $I_{Zn} = f(c)$, qui correspond à la droite de calibration (de type $y = ax + b$). La solution de l'échantillon (solution diluée) de concentration inconnue est ensuite mesurée dans les mêmes conditions que les étalons. L'intensité mesurée est reliée à la concentration grâce à la droite de calibration obtenue précédemment. On obtient ainsi la concentration [c]cendres en % massique directement par le logiciel, car la prise d'essai et le volume ont été préalablement enregistrés. La concentration en zinc dans le noir de pyrolyse [c]noir en % massique est obtenue par l'équation suivante :

[0056] [Math.2]

$$[c]_{\text{noir}} = [c]_{\text{cendres}} * 100 * \% \text{ cendres}$$

[0057] La détermination du taux de soufre dans les noirs de carbone de pyrolyse est réalisée par four LECO. Les analyseurs de soufre LECO sont conçus pour mesurer, notamment, la teneur en soufre dans des matériaux organiques et/ou inorganiques par combustion et détection infrarouge non dispersive. Avant la réalisation de la mesure du taux de soufre sur l'échantillon, un nettoyage des nacelles et un étalonnage du four sont réalisés. Les nacelles pour four LECO sont préalablement nettoyées : il s'agit d'analyser la nacelle vide, dans les mêmes conditions que les échantillons. La préparation de la courbe de calibration se fait à partir d'un standard commercial appelé « BBOT » dont la pureté est supérieure à 99,99 % et dont la teneur en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N), en oxygène (O) et en soufre (S) est garantie. Cette teneur est la suivante C% : 72,52 ; H% 6,09 ; N% 6,51 ; O% 7,43 et S% 7,44. On pèse environ exactement 10 ± 3 , 20 ± 3 et 40 ± 3 mg de BBOT dans une nacelle. L'ensemble étalon / nacelle est introduit dans le four à combustion, réglé à 1350 C sous oxygène pur. La combinaison de la température du four et du débit d'analyse provoque la combustion de l'échantillon et la libération du soufre et/ou du carbone sous forme de SO₂(g). Après un temps de 20 s, l'oxygène commence à circuler à travers la « lance » pour accélérer la combustion des matériaux difficiles à brûler. Le soufre et/ou le carbone, sous forme de SO₂(g), sont entraînés par un flux d'oxygène jusqu'à travers les cellules infrarouges de détection. Le logiciel de l'instrument trace une droite reliant la masse d'étalon introduite et la réponse observée (aire) sur le détecteur. On obtient ainsi une droite de calibration. Après avoir nettoyé soigneusement le matériel de prélèvement, on pèse environ exactement 80 ± 5 mg de noir de carbone de pyrolyse que l'on introduit dans une nacelle pour four LECO. L'aire du pic de SO₂ observée est reliée à la concentration grâce à la droite de calibration. Le logiciel de l'instrument calcule ensuite grâce à la masse d'échantillon introduit dans la nacelle le % massique de soufre dans l'échantillon.

[0058] Des noirs de carbone de pyrolyse sont commercialisés par exemple par la société BlackBear sous la référence « BBCT30 » ou par la société Scandinavian Enviro Systems sous la référence « P550 ».

Noir de carbone

[0059] La composition utile dans le cadre de l'invention peut comprendre du noir de carbone.

[0060] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement, en particulier les noirs de carbone industriels, plus spécifiquement les noirs de carbone

dits « furnace ».

[0061] Parmi les noirs de carbone, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772. De préférence, les noirs de carbone sont sélectionnés dans le groupe constitué par les noirs de série 300, 500, 600 et 700.

[0062] Les noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

Charge inorganique renforçante

[0063] La composition utile dans le cadre de l'invention peut comprendre une charge inorganique renforçante.

[0064] Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici 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. De manière connue, certaines charges inorganiques renforçantes peuvent se caractériser notamment par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à leur surface.

[0065] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO₂) ou du type alumineux, en particulier l'alumine (Al₂O₃). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g.

[0066] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil® 5000GR », « Ultrasil® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil® 1085GR », « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent

être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG.

- [0067] La surface spécifique BET de la silice 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 9277 de décembre 1996 (méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz : azote - dégazage : 1 heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0.05 à 0.17). La surface spécifique CTAB de la silice est déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).
- [0068] À titre d'autres exemples de charges inorganiques susceptibles d'être utilisées dans les compositions peuvent être encore citées les charges minérales du type alumineux, en particulier de l'alumine (Al_2O_3), des oxydes d'aluminium, des hydroxydes d'aluminium, des aluminosilicates, des oxydes de titane, des carbures ou nitrures de silicium, tous du type renforçants tels que décrits par exemple dans les demandes WO99/28376-A2, WO00/73372-A1, WO02/053634-A1, WO2004/003067-A1, WO2004/056915-A2, US6610261-B1 et US6747087-B2. On peut citer notamment les alumines « Baikalex A125 » ou « CR125 » (société Baikowski), « APA-100RDX » (Condéa), « Aluminoxid C » (Evonik) ou « AKP-G015 » (Sumitomo Chemicals).
- [0069] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices telles que décrites ci-dessus.
- [0070] L'homme du métier comprendra qu'en remplacement de la charge inorganique renforçante décrite ci-dessus, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante d'une autre nature serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxydes, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre cette charge renforçante et l'élastomère diénique. À titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou des noirs de carbone modifiés par de la silice, tels que, à titre non limitatif, les charges de type « Ecoblack® » de la série CRX2000 » ou de la série « CRX4000 » de la société Cabot Corporation.
- [0071] L'homme du métier saura adapter le taux total de charge renforçante selon l'utilisation concernée, notamment selon le type de pneumatiques concerné, par exemple pneumatique pour moto, pour véhicule de tourisme ou encore pour véhicule

utilitaire tel que camionnette ou poids lourd.

- [0072] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on peut utiliser 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 diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.
- [0073] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
- [0074] L'homme du métier peut trouver des exemples d'agent de couplage dans les documents suivants : WO 02/083782, WO 02/30939, WO 02/31041, WO 2007/061550, WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534, US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.
- [0075] La teneur en agent de couplage représente préférentiellement de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante, de préférence de 4 à 12%, de préférence encore de 6 à 10% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante. Typiquement, le taux d'agent de couplage est inférieur à 20 pce, préférentiellement compris dans un domaine allant de 6 à 17 pce, de préférence de 8 à 15 pce. Ce taux peut aisément être ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition.
- [0076] La composition peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue,

grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

Autres charges organiques

[0077] La composition utile dans le cadre de l'invention peut comprendre une charge organique renforçante de type polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO2006/069792-A1, WO2006/069793-A1, WO2008/003434-A1 et WO2008/003435-A1.

Système de réticulation

[0078] La composition utile dans le cadre de l'invention comprend un système de réticulation.

[0079] Le système de réticulation peut être tout type de système connu de l'homme de l'art dans le domaine des compositions de caoutchouc pour pneumatique. Il peut notamment être à base de soufre, et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides.

[0080] De manière préférentielle, le système de réticulation est à base de soufre, on parle alors d'un système de vulcanisation. Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre. Au moins un accélérateur de vulcanisation est également préférentiellement présent, et, de manière optionnelle, préférentielle également, on peut utiliser divers activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composé équivalent tels que les sels d'acide stéarique et sels de métaux de transition, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), ou encore des retardateurs de vulcanisation connus.

[0081] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce, de manière préférée entre 2 et 9 pce.

[0082] L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,1 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,3 et 1,0 pce.

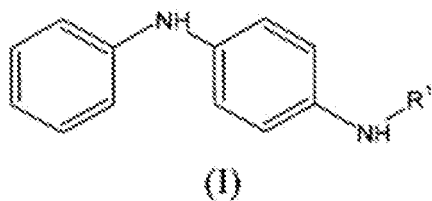
[0083] L'activateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 1 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 3,3 et 10 pce.

[0084] On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types

sulfénamides, thiurames, dithiocarbamates, dithiophosphates, thiourées et xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

Agents anti-oxydants

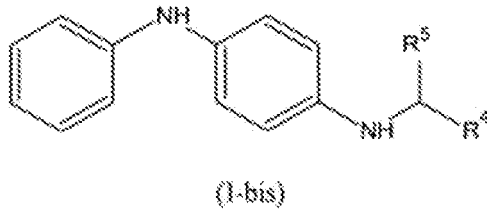
- [0085] La composition utile dans le cadre de la présente invention comprend de 0,7% à 4% en masse, de préférence de 0,8% à 4% en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'un ou plusieurs agents anti-oxydants.
- [0086] L'agent anti-oxydant peut être de type amine, phénol, imidazole, para-phénylène diamine(s) et/ou dihydrotriméthylquinoline(s), quinine polymérisée, cire ou tout autre anti-oxydant utilisé usuellement dans des formulations d'élastomères.
- [0087] A titre d'exemple spécifique, on peut citer : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylenediamine (6-PPD, commercialisée par exemple sous les marques ANTIGENE® 6C par Sumitomo Chemical Co., Ltd. NOCLAC® 6C par Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), le produit "Ozonon" 6C commercialisé par Seiko Chemical Co., Ltd., la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoline polymérisée (TMQ, commercialisée par exemple sous la marque Agerite Resin D, par R. T. Vanderbilt), butylhydroxytoluène (BHT), et butylhydroxyanisole (BHA).
- [0088] L'agent anti-oxydant est avantageusement une N-alkyl-N'-phényl-paraphényldiamine répondant à la formule (I) :
- [0089] [Chem.1]



- [0090] dans laquelle R¹ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone.
- [0091] De préférence, R¹ représente un alkyle ayant de 2 à 8 atomes de carbone, choisi préférentiellement dans le groupe constitué par éthyle, propyle (i.e., n-propyle, iso-propyle), butyle (i.e., n-butyle, sec-butyle et tert-butyle), pentyle, hexyle, heptyle et octyle, ou un groupe cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone (cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle), plus préférentiellement un groupe cyclohexyle.

[0092] On utilise plus préférentiellement des composés dont les groupes R¹ sont ramifiés, de formules (I -bis) ci-dessous :

[0093] [Chem.2]



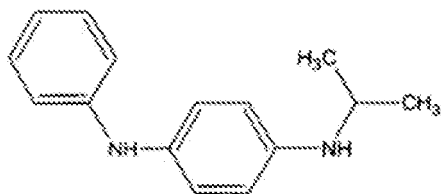
[0094] dans lesquelles R⁴, R⁵, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un groupe alkyle dont le nombre d'atomes de carbone est conforme aux définitions préférentielles données ci-dessus pour R¹.

[0095] A titre d'exemples plus préférentiels de radicaux R¹ ramifiés, on citera en particulier l'isopropyle, le 1,3-diméthylbutyle et le 1,4-diméthylpentyle.

[0096] Les composés de formule (I-bis) ci-dessus sont bien connus de l'homme du métier. Ils sont utilisés depuis très longue date comme agents de protection anti- vieillissement dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, notamment dans les ceintures de tels pneumatiques, et appartiennent à la famille des dérivés de la paraphénylènediamine ("PPD") tels que par exemple

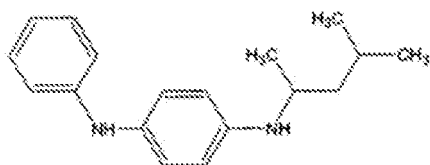
[0097] la N-isopropyl-N'-phényl- paraphénylènediamine ("I-PPD")

[0098] [Chem.3]



[0099] ou la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-paraphénylène- diamine ("6-PPD")

[0100] [Chem.4]



[0101] (voir par exemple les demandes WO 2004/033548, WO 2005/063510, WO 2005/133666).

Additifs et agents de mise en œuvre usuels

[0102] La composition utile dans le cadre de l'invention peut également comprendre tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, comme

par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des charges non renforçantes, des pigments, des agents promoteurs de collant à cru (i.e., agent tackifiant, par exemple colophane), des sels métalliques pro-oxydants, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

- [0103] Dans certains modes de réalisation, la composition utile dans le cadre de l'invention comprend plus de 0 à 5 pce d'un agent promoteur de collant à cru, par exemple de 1 à 5 pce d'un agent promoteur de collant à cru.
- [0104] Dans certains modes de réalisation, la composition utile dans le cadre de la présente invention comprend un ou plusieurs sels métalliques pro-oxydants dont la teneur déterminée sur la base de l'élément métal varie de 0,05 à 0,15 g de métal pour 100g de la composition ou de 0,07 à 0,15 g de métal pour 100g de la composition.
- [0105] Un sel métallique pro-oxydant accélère la fixation de l'oxygène en catalysant l'oxydation.
- [0106] De tels sels sont bien connus de l'homme du métier. Des exemples de sels métalliques pro-oxydants incluent de manière non limitative les sels de cobalt, en particulier les sels de cobalt choisis dans le groupe constitué par les abiétates, les acétylacétonates, les tallates, les naphthénates, les résinâtes et leurs mélanges, les sels de manganèse ou les sels de fers (ex. : sels de fer III tels que décrits dans WO 99/24502 ou WO 00/68309).
- [0107] Dans certains modes de réalisation, la composition utile dans le cadre de l'invention est une composition à base de :
- [0108] - un élastomère isoprénique ;
- [0109] - 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse ;
- [0110] - un système de réticulation, de préférence le système de réticulation (e.g., un système de vulcanisation) comprenant :
- [0111] - entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce, de manière préférée entre 2 et 9 pce, de soufre ;
- [0112] - entre 0,1 et 10 pce, préférentiellement entre 0,3 et 1,0 pce d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation ;
- [0113] - entre 1 et 10 pce, préférentiellement entre 3,3 et 10 pce, d'un ou plusieurs activateurs de vulcanisation ;
- [0114] - 0,7% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'un ou plusieurs agent(s) anti-oxydant(s), de préférence de 0,8% à 4% en masse ; et
- [0115] - un ou plusieurs sels métalliques pro-oxydants dont la teneur déterminée sur la base du métal varie de 0,05 à 0,15 g de métal pour 100g de la composition ou de 0,07 à 0,15

g de métal pour 100g de la composition.

Fabrication des compositions

[0116] La composition utile dans le cadre de l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation.

[0117] La phase non-productive est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 170°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.

- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui est réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 1 et 30 min.

[0118] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc utilisable par exemple comme couche interne dans un pneumatique.

[0119] La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

[0120] La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme

du métier, par exemple à une température comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min.

PNEUMATIQUES

- [0121] Les compositions décrites précédemment sont tout particulièrement utiles pour former la paroi interne d'un pneumatique à armature de carcasse radiale, plus particulièrement pour être disposées entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la cavité du pneumatique, encore plus précisément entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la couche d'étanchéité du pneumatique.
- [0122] Dans certains modes de réalisation, le pneumatique de la présente invention tel que décrit précédemment est caractérisé en ce que le mélange caoutchouteux entre la cavité du pneumatique et les éléments de renforcement de l'armature de carcasse est constitué d'au moins deux couches de mélange caoutchouteux, la couche de mélange caoutchouteux, radialement adjacente à la couche de mélange caoutchouteux radialement la plus à l'intérieur, comprenant, ou consistant en, une composition telle que décrite ci-dessus. En d'autres termes, la couche de mélange caoutchouteux comprenant, ou consistant en, une composition telle que décrite ci-dessus est située entre l'armature carcasse et la couche d'étanchéité du pneumatique (couche de mélange caoutchouteux radialement la plus à l'intérieure). Les pneumatiques visés par l'invention sont donc les pneumatiques comprenant outre l'armature carcasse et la couche d'étanchéité, une couche additionnelle de mélange caoutchouteux tel que décrit ci-dessus. Ainsi, cette couche n'est pas en contact direct avec l'air.
- [0123] Le pneumatique de la présente invention peut être tel que décrit en référence aux figures qui suivent :
- [0124] - [Fig.1a], une vue méridienne d'un schéma d'un pneumatique selon un mode de réalisation de l'invention,
- [0125] - [Fig.1b], une vue partielle agrandie d'une partie du schéma de la [Fig.1a].
- Les figures ne sont pas représentées à l'échelle pour en simplifier la compréhension. Sur la [Fig.1a] et la [Fig.1b], le pneumatique 1, de dimension 315/70 R 22.5, comprend une armature de carcasse radiale 2 ancrée dans deux bourrelets 3, autour de tringles 4. L'armature de carcasse 2 est formée d'une seule couche de câbles métalliques 11 et de deux couches de calandrage 13. L'armature de carcasse 2 est frettée par une armature de sommet 5, elle-même coiffée d'une bande de roulement 6.
- [0126] La [Fig.1b] illustre un agrandissement de la zone 7 de la [Fig.1a] et indique notamment l'épaisseur E de mélange caoutchouteux entre la surface intérieure 10 de la cavité 8 du pneumatique et le point 12 d'un élément de renforcement 11 le plus proche de ladite surface 10. Cette épaisseur E est égale à la longueur de la projection orthogonale du point 12 d'un élément de renforcement 11 le plus proche de ladite surface

10 sur la surface 10. Cette épaisseur E est la somme des épaisseurs des différents mélanges caoutchouteux mis en place entre ledit élément de renforcement 11 de l'armature de carcasse 2 ; il s'agit d'une part de l'épaisseur de la couche de calandrage 13 radialement intérieure de l'armature de carcasse et d'autre part, des épaisseurs e1, e2 des différentes couches 14, 15 de mélange caoutchouteux formant la paroi interne du pneumatique 1. Ces épaisseurs e1, e2 sont par ailleurs égales à la longueur de la projection orthogonale d'un point d'une surface sur l'autre surface de la couche concernée respectivement 14 ou 15.

[0127] Les compositions décrites ci-dessus sont tout particulièrement utiles pour former la couche de mélange caoutchouteux 14 (couche de mélange caoutchouteux, radialement adjacente à la couche de mélange caoutchouteux radialement la plus à l'intérieur 15).

[0128] Les exemples qui suivent sont donnés à titre illustratif. Ils ne doivent en aucun cas être considérés comme limitatifs de la présente invention.

EXEMPLES

Méthode de mesure

Rhéométrie :

[0129] Les mesures sont effectuées à 140°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983).

[0130] t_0 est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation.

[0131] t_α est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ de l'écart entre les couples minimum et maximum de la composition réticulée.

[0132] t_{99} est donc le temps le temps nécessaire pour atteindre 99% de la conversion.

Mesures de réactivité avec l'oxygène :

[0133] 7 échantillons de mélanges de 6/10^{ème} de mm d'épaisseur sont cuits à 140°C pendant une durée correspondant au t_{99} .

[0134] Le taux d'oxygène contenu à l'initial dans cet échantillon est mesuré.

[0135] Les 6 échantillons restants sont placés dans une étuve sous air à 85°C pendant respectivement les temps de vieillissement suivants : 3, 5, 7, 10, 12 et 14J.

[0136] Le taux d'oxygène contenu dans chacun des 6 échantillons vieillis est ensuite mesuré.

[0137] Pour chacun des 7 échantillons, le taux d'oxygène fixé est calculé : taux d'oxygène mesuré dans échantillon vieilli – taux d'oxygène mesuré dans échantillon à l'initial.

[0138] La réactivité avec l'oxygène du mélange correspond alors à la pente de la droite

reliant le taux d'oxygène fixé (en % mass.) au nombre de jours de vieillissement à 85°C sous air (en j).

[0139] Les résultats sont exprimés sur une base 100 par rapport au témoin (la valeur de 100 est donnée au témoin).

Mesures du taux d'oxygène :

[0140] Le mélange cuit est introduit dans une chambre de pyrolyse à une température aux alentours de 1000°C, balayée par un courant constant d'hélium.

[0141] Le pyrolysat passe sur un réducteur de carbone. L'oxygène est transformé en monoxyde de carbone. Les gaz passent sur de la soude et un desséchant pour éliminer les vapeurs acides. Le monoxyde de carbone est séparé des autres gaz de pyrolyse par une colonne chromatographique et détecté par un catharomètre.

[0142] La teneur en oxygène dans le mélange cuit est calculée via une courbe d'étalonnage réalisé avec du cholestérol. Elle est exprimée en % massique du mélange.

Essais de Traction :

[0143] Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction ont été effectuées dans les conditions de Température de (100+/-2°C) et d'hygrométrie (50+/-5% d'humidité relative) selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

[0144] On a mesuré les allongements à la rupture (AR en %) à 100°C+/-2°C, selon la norme NFT 46-002, sur des échantillons cuits 50min à 140°C

[0145] Le test ci-dessus est pratiqué d'une part à l'état initial et d'autre part après un vieillissement thermo-oxydant accéléré de 14 jours, l'échantillon de composition testée étant alors placé dans une étuve ventilée maintenue à une température de 77°C et sous une humidité ambiante de 40%.

Préparation des compositions

[0146] Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est classiquement incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

[0147] La cuisson est réalisée à 140°C pendant 50min pour les mélanges 1 à 5.

[0148] Les mélanges préparés sont tels que décrit dans le tableau 1 (composants et teneur - sauf indications contraires, les teneurs sont exprimées en pce).

[0149] [Tableaux1]

		ML1	ML2	ML3	ML4	ML5
Elastomère	NR	100	100	100	100	100
Noir de carbone (grade 500)		37				
Noir de carbone de pyrolyse (« P550 » de la société Scandinavian Enviro Systems)			47.3	47.3	47.3	47.3
Naphténate de cobalt exprimé en nombre de gramme de cobalt pour 100g de mélange (équivalent pce)		0.08 (1,5)	0.075 (1,5)	0.074 (1,5)	0.073 (1,5)	0.073 (1,5)
Résine « Impera R1507 » Eastman		1	1	1	1	1
Système de vulcanisation	Soufre	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	TBBS	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	Acide stéarique	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ZnO	5	5	5	5	5

[0150] Tableau 1 : mélanges préparés

[0151] Aux composants listés ci-dessus sont ajoutés un ou plusieurs agents anti-oxydants dans les proportions suivantes (tableau 2) :

[0152] [Tableaux2]

	ML1	ML2	ML3	ML4	ML5
6PPD exprimé en nombre de gramme pour 100g de mélange (équivalent pce)	0,66 (1)	0,61 (1)	0,83 (1,35)	0,61 (1)	0,61 (1)
TMQ exprimé en nombre de gramme pour 100g de mélange (équivalent pce)				0,46 (0,75)	1,2 (2)

[0153] Tableau 2 : nature et teneur en agent anti-oxydant dans les mélanges

[0154] Le mélange **ML1** est un mélange témoin.

[0155] Les mélanges ML3, ML4, ML5 sont des mélanges selon l'invention.

Résultats :

[0156] Les propriétés des mélanges sont présentées au tableau 3.

[0157] [Tableaux3]

	ML1	ML2	ML3	ML4	ML5
Réactivité avec Oxygène à 85°C (Base 100 vs. ML1)	100	141	103	103	102
t0 (min) à 140°C	7.26	9.17	8.97	9.11	9.15
Allongement rupture 100°C initial	403%	565%	544%	598%	574%
Allongement rupture 100°C après étuvage 14j 77°C sous air	143%	116%	126%	139%	187%

[0158] Tableau 3 : propriétés des mélanges

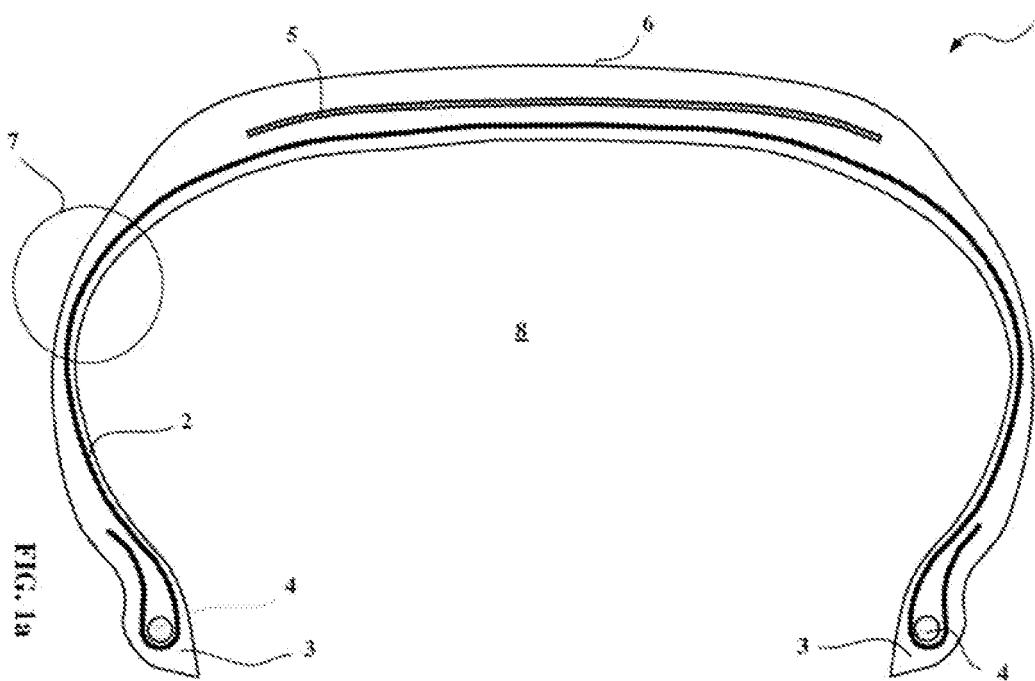
[0159] Il peut être observé que les mélanges ML3, ML4 et ML5 comprenant une teneur totale en agents anti-oxydants supérieure aux teneurs communément employées (ML1 et ML2) présentent une meilleure résistance à la dégradation thermo-oxydante que le mélange ML2 sans diminution de leur capacité à réagir avec l'oxygène et sans diminution du t0 de cuisson du mélange.

Revendications

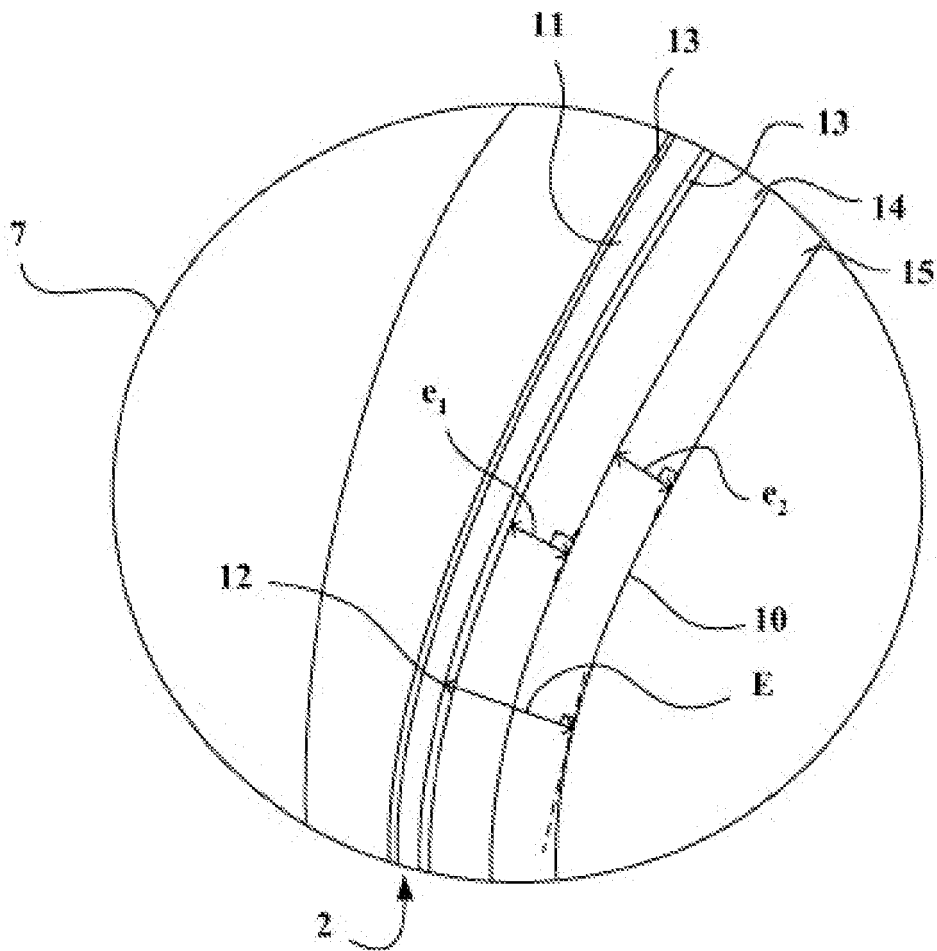
- [Revendication 1] Pneumatique à armature de carcasse radiale constituée d'au moins une couche d'éléments de renforcement, le pneumatique comprenant une armature de sommet, elle-même coiffée radialement d'une bande de roulement, la bande de roulement étant réunie à deux bourrelets par l'intermédiaire de deux flancs, caractérisé en ce que le pneumatique comprend, entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la cavité du pneumatique, un mélange caoutchouteux, ledit mélange caoutchouteux comprenant une composition à base de :
- un élastomère isoprénique ;
 - 40 à 70 pce de charges renforçantes, dont au moins 10 pce de noir de carbone de pyrolyse, de préférence au moins 30 pce de noir de carbone de pyrolyse ;
 - un système de réticulation ; et
 - 0,7% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'un ou plusieurs agents anti-oxydants.
- [Revendication 2] Pneumatique selon la revendication précédente dans lequel l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères d'isoprènes et leurs mélanges.
- [Revendication 3] Pneumatique selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'élastomère est constitué de 70 à 100 pce de caoutchouc naturel et de 0 à 30 pce de polyisoprènes de synthèse.
- [Revendication 4] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le noir de carbone de pyrolyse présente une teneur en cendres allant de 5 à 30% en poids, préférentiellement allant de 8 à 25% en poids, plus préférentiellement allant de 10% à 22% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 5] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le noir de carbone de pyrolyse a une teneur en soufre supérieure à 2% en poids, de préférence allant de 2,5 à 5% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 6] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le noir de carbone de pyrolyse a une teneur en zinc supérieure ou égale à 2% en poids, de préférence allant de 2,5 à 8% en poids, par rapport au poids total du noir de carbone de pyrolyse.
- [Revendication 7] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes

- dans lequel le système de réticulation est un système de vulcanisation à base de soufre moléculaire et/ou d'un agent donneur de soufre.
- [Revendication 8] Pneumatique selon la revendication 7 dans lequel le système de vulcanisation comprend entre 0,5 et 12 pce de soufre, de préférence entre 2 et 9 pce.
- [Revendication 9] Pneumatique selon la revendication 7 ou 8 dans lequel le système de vulcanisation comprend entre 0,1 et 10 pce, de préférence entre 0,3 et 1,0 pce d'un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation.
- [Revendication 10] Pneumatique selon la revendication 7, 8 ou 9 dans lequel le système de vulcanisation comprend entre 1 et 10 pce, de préférence entre 3,3 et 10 pce d'un ou plusieurs activateurs de vulcanisation.
- [Revendication 11] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition comprend en outre un ou plusieurs agents sélectionné(s) dans le groupe constitué des plastifiants, des charges non renforçantes, des pigments, des agents promoteurs de collant à cru, des sels métalliques pro-oxydants, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, des agents anti-fatigues et des résines renforçantes.
- [Revendication 12] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition comprend en outre un ou plusieurs sels métalliques pro-oxydants dont la teneur déterminée sur la base du métal varie de 0,05 à 0,15 g de métal pour 100g de la composition.
- [Revendication 13] Pneumatique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le mélange caoutchouteux entre les éléments de renforcement de l'armature de carcasse et la cavité du pneumatique est constitué d'au moins deux couches de mélange caoutchouteux, la couche de mélange caoutchouteux, radialement adjacente à la couche de mélange caoutchouteux radialement la plus à l'intérieure, comprenant une composition telle que décrite à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

[Fig. 1a]



[Fig. 1b]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 909836
FR 2207932

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2019/097139 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 23 mai 2019 (2019-05-23) * revendications 1-3 * -----	1-13	B60C9/18
X	WO 2019/097140 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 23 mai 2019 (2019-05-23) * alinéa [0093]; revendications 1-3 * -----	1-13	
X	FR 3 112 310 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 14 janvier 2022 (2022-01-14) * alinéa [0114]; revendications 1-3; figures 1-2 * -----	1-13	
A	FR 3 040 656 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 10 mars 2017 (2017-03-10) * le document en entier * -----	1-13	
A	FR 2 950 838 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 8 avril 2011 (2011-04-08) * le document en entier * -----	1-13	
A	US 2010/249353 A1 (MACINTOSH ANDREW D E [CA] ET AL) 30 septembre 2010 (2010-09-30) * le document en entier * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B60C C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 mars 2023		Höfler, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207932 FA 909836**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-03-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019097139 A1	23-05-2019	CA 3081605 A1	23-05-2019
		EP 3710282 A1	23-09-2020
		WO 2019097139 A1	23-05-2019

WO 2019097140 A1	23-05-2019	CN 111344158 A	26-06-2020
		EP 3710283 A1	23-09-2020
		US 2020384808 A1	10-12-2020
		WO 2019097140 A1	23-05-2019

FR 3112310 A1	14-01-2022	BR 112022027018 A2	24-01-2023
		CA 3182811 A1	13-01-2022
		FR 3112310 A1	14-01-2022
		WO 2022008817 A1	13-01-2022

FR 3040656 A1	10-03-2017	CN 108025596 A	11-05-2018
		EP 3344475 A1	11-07-2018
		FR 3040656 A1	10-03-2017
		US 2018250987 A1	06-09-2018
		WO 2017037226 A1	09-03-2017

FR 2950838 A1	08-04-2011	BR 112012007834 A2	15-03-2016
		CN 102574423 A	11-07-2012
		EP 2485903 A1	15-08-2012
		FR 2950838 A1	08-04-2011
		JP 5666603 B2	12-02-2015
		JP 2013507288 A	04-03-2013
		RU 2012118659 A	20-11-2013
		US 2012261046 A1	18-10-2012
		WO 2011042435 A1	14-04-2011

US 2010249353 A1	30-09-2010	CA 2689855 A1	07-04-2010
		CN 102361818 A	22-02-2012
		CN 104961910 A	07-10-2015
		EP 2411327 A1	01-02-2012
		JP 5512789 B2	04-06-2014
		JP 2012521443 A	13-09-2012
		US 2010249353 A1	30-09-2010
		US 2011200518 A1	18-08-2011
		WO 2010108258 A1	30-09-2010
