

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 122 658**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **21 04899**

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 J 5/06** (2020.12), C 08 L 15/00, C 08 C 19/06,
D 07 B 1/06, C 08 K 3/36, C 08 K 5/092, C 08 K 5/344,
C 08 K 5/107, B 05 D 3/14, B 29 C 70/06, B 60 C 9/12,
B 60 C 11/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITE À BASE D'UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ET D'UN ÉLÉMENT DE RENFORT MÉTALLIQUE TRAITÉ AU PLASMA.

②② Date de dépôt : 10.05.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 11.11.22 Bulletin 22/45.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.06.24 Bulletin 24/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *GROUZET Marie, DAUMAS Franck,
GAVARD-LONCHAY Odile, SIMONELLI Thomas et
THUILLIEZ Anne-Lise.*

⑦③ Titulaire(s) : *COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en
commandite.*

⑦④ Mandataire(s) : *MANUFACTURE FRANCAISE DES
PNEUMATIQUES MICHELIN.*

FR 3 122 658 - B1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITE À BASE D'UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ET D'UN ÉLÉMENT DE RENFORT MÉTALLIQUE TRAITÉ AU PLASMA

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative au domaine des composites renforcés, en particulier adaptés pour le renforcement des bandages pneumatiques.

Art antérieur

[0002] Les nappes de renforcement des pneumatiques comprennent habituellement un mélange caoutchoutique dans lequel sont noyés des câbles de renforcement, souvent métalliques et recouverts en surface de laiton. L'adhésion entre le mélange caoutchoutique et les câbles métalliques se crée via le phénomène de sulfuration de la surface laitonée du câble. Cependant, le mélange, tout comme les liaisons créées, peut évoluer sous l'effet de l'humidité, de la température ou d'éléments corrosifs et de leurs effets conjugués, par exemple l'effet conjugué de l'oxydation et de la chaleur (thermo-oxydation) rencontré dans les pneumatiques.

[0003] La fonction d'adhésion impose généralement des formulations spécifiques pour la composition de caoutchouc, notamment la nécessité d'un taux de soufre et d'oxyde de zinc élevé, une faible quantité d'acide stéarique, la présence de sel de cobalt, l'emploi d'accélérateur à phase retard longue. Or ces systèmes de vulcanisation à fort taux de soufre constituent une forte contrainte lors de la fabrication de semi-finis, en particulier pour éviter des réticulations prématurées, et entraînent une certaine sensibilité des mélanges à la thermo-oxydation.

[0004] De nombreux travaux ont porté sur l'amélioration des formulations de mélange afin de réduire, voire de s'affranchir de l'utilisation de soufre, tout en maintenant ou améliorant les propriétés d'adhésion sans compromettre les autres qualités du mélange. Ainsi, par exemple, le document WO2020/058614 enseigne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique, un imidazole et au moins un composé polyphénolique spécifique présentant des caractéristiques d'adhésion à un élément de renfort particulièrement intéressantes, en particulier pour la constitution de composites destinés à des pneumatiques.

[0005] D'autres travaux de recherche se sont axés sur la reformulation du support métallique, en proposant notamment des éléments de renfort dont la surface est revêtue d'un alliage comprenant du cobalt. On peut citer par exemple le brevet US 4,347,290 qui enseigne un composite comprenant une composition élastomérique et un élément

de renfort métallique dont la surface est revêtue d'un alliage Cu-Zn-Co montrant une amélioration de l'adhésion, avec toutefois un ratio ZnO/acide stéarique relativement élevé. Ce document n'aborde pas l'aspect de la tenue dans le temps des propriétés.

[0006] D'autres travaux présentés dans les documents EP 3 336 140, EP 2 371 882 et EP 2 716 694 encore ont porté sur le traitement de la surface des renforts par un plasma atmosphérique, ledit plasma étant généré à partir d'un gaz porteur comprenant un additif tel qu'un composé halogéné, un composé polymérisable et/ou un composé soufré. Ce traitement permet d'obtenir une bonne adhésion, pérenne, mais nécessite un contrôle des teneurs en additifs afin d'obtenir l'effet désiré.

[0007] Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert un composite comprenant une composition de caoutchouc et un renfort, le renfort ayant été traité par un plasma atmosphérique présentant d'excellentes qualités d'adhésion, cette adhésion ayant également une bonne pérennité, ce traitement ne nécessitant pas l'utilisation d'additifs. Le composite selon l'invention présente des qualités particulièrement intéressantes notamment lorsque la composition de caoutchouc ne comprend pas, ou très peu, de composés soufrés.

Description détaillée de l'invention

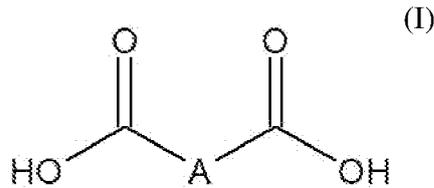
[0008] L'invention concerne au moins l'une des réalisations suivantes :

- [0009] 1. Composite à base d'une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans ladite composition de caoutchouc, ledit composite étant obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :
- a. Une étape de génération d'un plasma atmosphérique à partir d'un gaz choisi parmi l'air et un gaz inerte choisi parmi l'argon, l'hélium et l'azote comprimé ;
 - b. Une étape de mise en contact de la surface de l'élément de renfort métallique avec le plasma atmosphérique généré lors de l'étape a) ;
 - c. Une étape dans laquelle l'élément de renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc de manière à obtenir le composite.
2. Composite selon la réalisation précédente dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est un gaz comprimé filtré.
3. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés organiques, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.

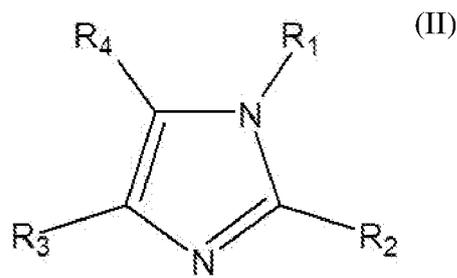
4. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés halogénés, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.
5. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés soufrés, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.
6. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est de l'air.
7. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel, lors de l'étape b), l'élément de renfort métallique défile continûment pendant son exposition au plasma, préférentiellement à une vitesse comprise entre 3 et 100 m/min, de manière préférée à une vitesse comprise entre 5 et 80 m/min.
8. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel, lors de l'étape b), le débit de plasma est compris entre 1000 et 3000 l/h.
9. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.
10. Composite selon la réalisation précédente dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend de 10 à 100 pce de noir de carbone, de préférence de 10 à 80 pce et de manière préférée de 10 à 60 pce de noir de carbone.
11. Composite selon la réalisation précédente dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc est constituée de noir de carbone.
12. Composite selon la réalisation 9 dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend de 10 à 150 pce, de préférence de 10 à 100 pce de silice.
13. Composite selon la réalisation précédente dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc est constituée de silice.
14. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.
15. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend au moins 50 pce, préférentiellement au

moins 70 pce, de manière préférée au moins 90 pce d'au moins un élastomère isoprénique.

16. Composite selon la réalisation précédente dans lequel l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges.
17. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel l'élastomère diénique comprend des fonctions époxydes, le système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale (I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R_2 représente un groupement hydrocarboné,
- R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R_3 et R_4 forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.

18. Composite selon la réalisation précédente dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, de préférence de 2 à 300 atomes de carbone.
19. Composite selon l'une quelconque des réalisations 17 à 18, dans laquelle le taux de polyacide carboxylique est compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce.
20. Composite selon l'une quelconque des réalisations 17 à 19, dans laquelle :

- a. R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué,
 - b. R_2 représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,
 - c. R_3 et R_4 représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués, ou encore R_3 et R_4 forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.
21. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux, préférentiellement choisi parmi les gallotannins, de préférence parmi les esters à base d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.
 22. Composite selon la réalisation précédente dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10, et de préférence de 5 à 10 unités galloyles.
 23. Composite selon l'une quelconque des réalisations 21 à 22 dans laquelle le taux de composé polyphénolique dans la composition de caoutchouc est compris entre 0,1 et 25 pce.
 24. Composite selon l'une quelconque des réalisations 21 à 23 lorsque la réalisation 21 dépend de l'une quelconque des réalisations 17 à 20 dans laquelle ladite composition est dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce.
 25. Composite selon l'une quelconque des réalisations 21 à 24 dans laquelle ladite composition est dépourvue de sels de cobalt ou en contient moins de 1 pce.
 26. Composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes dans lequel la

surface métallique dudit élément de renfort comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux.

27. Composite selon la réalisation précédente dans lequel le métal de la surface métallique est choisi parmi le fer, le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux, préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le laiton, l'acier, le zinc et le bronze et très préférentiellement le laiton.
28. Article de caoutchouc comprenant un composite selon l'une quelconque des réalisations précédentes.
29. Article selon la réalisation précédente choisi dans le groupe comprenant les bandages pneumatiques ou non pneumatiques, les courroies de transmission, les bandes transporteuses, les chenilles.
30. Procédé de fabrication d'un composite comprenant au moins les étapes successives suivantes :
 - a. Une étape de génération d'un plasma atmosphérique à partir d'air comprimé ;
 - b. Une étape de mise en contact de la surface de l'élément de renfort métallique avec le plasma atmosphérique généré lors de l'étape a) ;
 - c. Une étape dans laquelle l'élément de renfort est noyé dans la composition de caoutchouc de manière à obtenir le composite.

Définitions

[0010] 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.

[0011] Par composé organique, on entend, conformément à la directive 1999/13/CE, tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques.

Composite

[0012] Le composite conforme à l'invention est à base d'une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans ladite composition de caoutchouc, ledit composite étant obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- [0013] a. Une étape de génération d'un plasma atmosphérique à partir d'un gaz comprimé choisi parmi l'air et un gaz inerte choisi parmi l'argon, l'hélium et l'azote ;
- b. Une étape de mise en contact de la surface de l'élément de renfort métallique avec le plasma atmosphérique généré lors de l'étape a) ;
- c. Une étape dans laquelle l'élément de renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc de manière à obtenir le composite.

Étape a) de génération d'un plasma atmosphérique

- [0014] Le procédé selon l'invention, permettant d'obtenir le composite selon l'invention, comprend une étape a) de génération d'un plasma atmosphérique à partir d'un gaz comprimé choisi parmi l'air et un gaz inerte choisi parmi l'argon, l'hélium et l'azote.
- [0015] Le plasma est un état physique bien connu. Le plasma peut être généré par tout dispositif connu de l'homme du métier pour générer un plasma atmosphérique, plasma atmosphérique étant entendu comme un plasma à pression atmosphérique, tel qu'une torche au plasma. Le plasma est généré au moyen d'une décharge électrique générée à travers le gaz, le contrôle de la décharge électrique permettant de contrôler l'ionisation du gaz et sa température en sortie de torche.
- [0016] Le plasma est généré à partir d'un gaz comprimé. Par comprimé, on entend que le gaz est à une pression supérieure à la pression atmosphérique préalablement à la génération du plasma, la pression à laquelle le gaz est comprimé étant un moyen simple de gérer le débit de plasma atmosphérique. L'homme du métier ajuste sans peine la pression du gaz en fonction de l'équipement de génération de plasma et du débit de plasma désiré.
- [0017] De préférence, le gaz est de l'air. Par « air », on entend ce terme dans son acception commune, c'est-à-dire un mélange d'azote majoritaire, de l'ordre de 78% molaire, de l'ordre de 21% d'oxygène, le complément étant un mélange de gaz tels que par exemple l'argon et le dioxyde de carbone. De manière préférée, le gaz comprimé est un gaz comprimé et filtré.
- [0018] La filtration du gaz permet de capter d'éventuels corps indésirables, tels que de fines gouttelettes d'huile. Une pratique conventionnelle consiste à utiliser un filtre d'un micromètre.
- [0019] De manière préférée, le gaz, préférentiellement de l'air, utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés organiques, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.
- [0020] De manière préférée, le gaz, préférentiellement de l'air, utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés halogénés, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement

moins de 0,1% volumique.

[0021] **Étape b) de mise en contact de la surface de l'élément de renfort métallique avec le plasma atmosphérique généré lors de l'étape a)**

[0022] Le plasma généré lors de l'étape a) est mis en contact avec la surface de l'élément de renfort métallique.

[0023] De manière préférée, l'élément de renfort métallique défile continûment pendant son exposition au plasma, préférentiellement à une vitesse comprise entre 3 et 100 m/min, de manière préférée à une vitesse comprise entre 5 et 80 m/min.

[0024] Le plasma est mis en contact avec la surface de l'élément de renfort métallique à l'aide d'au moins une torche génératrice de plasma. De manière préférée, au moins deux torches génératrices de plasma sont utilisées, placées de part et d'autre de l'élément de renfort métallique. Préférentiellement, les torches sont placées de manière à ne pas être en vis-à-vis. Le placement des torches autour de l'élément de renfort métallique est destiné à s'assurer que l'ensemble de la surface du renfort est mis en contact avec le plasma. Le nombre total de torches peut donc être ajusté en fonction de contraintes géométriques ou des puissances individuelles de chaque torche.

[0025] Le débit de plasma mis en contact avec l'élément de renfort métallique est préférentiellement compris entre 1000 et 3000 l/h.

[0026] Un tel traitement de l'élément de renfort métallique préalablement à son incorporation dans la composition de caoutchouc a pour effet surprenant non seulement d'améliorer l'adhésion initiale de l'élément de renfort métallique à la composition de caoutchouc, mais également d'améliorer la pérennité de cette adhésion.

[0027] **Étape c) dans laquelle l'élément de renfort est noyé dans la composition de caoutchouc de manière à obtenir le composite**

[0028] Le composite selon l'invention est obtenu par une étape c) dans laquelle l'élément de renfort métallique traité lors de l'étape b) est noyé dans la composition de caoutchouc.

[0029] Par l'expression "composite à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc", il faut entendre un composite comprenant l'élément de renfort et ladite composition, la composition ayant pu réagir avec la surface de l'élément de renfort lors des différentes phases de fabrication du composite, en particulier au cours de la réticulation de la composition ou au cours de la confection du composite avant réticulation de la composition de caoutchouc. Par noyé, on entend que l'élément de renfort métallique est directement au contact de la composition de caoutchouc sur l'ensemble de sa surface.

[0030] L'étape c) peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier permettant de noyer l'élément de renfort métallique dans la composition de caoutchouc, par exemple par une méthode comprenant les étapes suivantes :

[0031] • Réaliser deux couches de la composition de caoutchouc,

- Prendre le ou les éléments de renfort en sandwich dans les deux couches en le(s) déposant entre les deux couches,
- Le cas échéant cuire le composite selon l'invention.

[0032] Alternativement, l'étape c) peut être réalisée en déposant l'élément de renfort sur une portion d'une couche, la couche est alors repliée sur elle-même pour couvrir l'élément de renfort qui est ainsi pris en sandwich sur toute sa longueur ou une partie de sa longueur.

[0033] La réalisation des couches peut se faire par calandrage. Au cours de la cuisson du composite selon l'invention, la composition de caoutchouc est réticulée.

[0034] Lorsque le composite selon l'invention est destiné à être utilisé en tant qu'armature de renforcement dans un bandage pneumatique, la cuisson du composite selon l'invention a lieu généralement lors de la cuisson du bandage pneumatique.

Élastomère

[0035] Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeables), on entend tout type d'élastomère au sens connu de l'homme de l'art, qu'il s'agisse d'un homopolymère ou d'un copolymère à bloc, statistique ou autre, ayant des propriétés élastomériques.

[0036] Par élastomère du type diénique, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

[0037] Ces élastomères diéniques, par définition non thermoplastiques dans la présente demande, présentant une température de transition vitreuse T_g dans la très grande majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C), peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, comme par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfiniques type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0038] On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les co-

polymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

- [0039] De préférence, l'élastomère diénique est époxydé, c'est-à-dire porteur de groupes fonctionnels époxydes. On utilise indistinctement pour le désigner les expressions « élastomère diénique comprenant des fonctions époxydes » ou « élastomère diénique époxydé » ou « élastomère fonctionnalisé époxyde ».
- [0040] Les élastomères diéniques époxydés sont, de manière connue, solides à température ambiante (20°C) ; on entend par solide toute substance n'ayant pas la capacité de prendre à terme, au plus tard au bout de 24 heures, sous le seul effet de la gravité et à température ambiante (20°C), la forme du récipient qui la contient.
- [0041] La température de transition vitreuse T_g des élastomères décrits dans le présent texte est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées, selon la norme ASTM D3418 de 1999.
- [0042] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique époxydé ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques époxydés (qu'on notera alors au singulier comme étant « l'élastomère diénique époxydé » pour représenter la somme des élastomères diéniques époxydés de la composition), l'élastomère diénique comprenant des fonctions époxydes pouvant être utilisé en association avec tout type d'élastomère non époxydé, par exemple diénique, voire avec des élastomères autres que des élastomères diéniques.
- [0043] L'élastomère diénique époxydé est préférentiellement majoritaire dans la composition de caoutchouc du composite selon l'invention, c'est-à-dire qu'il est soit le seul élastomère, soit il est celui qui représente la plus grande masse, parmi les élastomères de la composition.
- [0044] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend de 51 à 100 pce, de préférence de 60 à 100 pce, et de manière préférée de 75 à 95 pce d'élastomère diénique époxydé majoritaire en coupage avec 0 à 49 pce, de préférence de 0 à 40 pce, de manière préférée de 5 à 25 pce d'un ou plusieurs autres élastomères, minoritaires, non époxydés.
- [0045] De préférence dans ce mode de réalisation, l'élastomère minoritaire non époxydé est un élastomère diénique non époxydé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères, préférentiellement choisi parmi le caoutchouc naturel et les polyisoprènes de synthèse

- [0046] Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition comporte pour la totalité des 100 pce d'élastomère, un ou plusieurs élastomères diéniques époxydés.
- [0047] Le taux (% molaire) d'époxydation des élastomères diéniques époxydés peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 80%, préférentiellement dans un domaine de 0,1% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%. Quand le taux d'époxydation est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 80%, les propriétés intrinsèques du polymère sont dégradées. Pour toutes ces raisons, le taux de fonctionnalisation, notamment d'époxydation, est plus préférentiellement compris dans un domaine de 5% à 40%, avantageusement compris dans un domaine de 10% à 35%.
- [0048] Les fonctions époxydes présentes dans l'élastomère diénique époxydé sont obtenues par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, et sont soit portées directement par le squelette de la chaîne, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaîne élastomérique après copolymérisation.
- [0049] Les élastomères diéniques époxydés peuvent par exemple être obtenus de manière connue par époxydation de l'élastomère diénique non époxydé équivalent, par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tel qu'acide peracétique ou acide performique), voir notamment Kautsch. Gummi Kunstst. 2004, 57(3), 82. Les fonctions époxydes sont alors dans la chaîne de polymère. On peut citer notamment les caoutchoucs naturels époxydés (en abrégé "ENR") ; de tels ENR sont par exemple vendus sous les dénominations "ENR-25" et "ENR-50" (taux d'époxydation respectifs de 25% et 50%) par la société Guthrie Polymer. Les BR époxydés sont eux aussi bien connus, vendus par exemple par la société Sartomer sous la dénomination "Poly Bd" (par exemple "Poly Bd 605E"). Les SBR époxydés peuvent être préparés par des techniques d'époxydation bien connues de l'homme du métier.
- [0050] Des élastomères diéniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans US 2003/120007 ou EP 0763564, US 6903165 ou EP 1403287.
- [0051] Préférentiellement, l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels (NR) époxydés (en abrégé "ENR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse époxydés, les polybutadiènes (BR) époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) époxydés et les mélanges de ces élastomères.
- [0052] Les élastomères diéniques époxydés peuvent également présenter des fonctions époxydes pendantes. Dans ce cas, ils peuvent être obtenus soit par modification post-

polymérisation (voir par exemple J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73, 1733), ou par copolymérisation radicalaire des monomères diéniques avec des monomères porteurs de fonctions époxydes, notamment les esters de l'acide méthacrylique comportant des fonctions époxydes, comme par exemple le méthacrylate de glycidyle (cette polymérisation radicalaire, notamment en masse, en solution ou en milieu dispersé – notamment dispersion, émulsion ou suspension – est bien connue de l'homme du métier de la synthèse de polymères, citons par exemple la référence suivante : Macromolécules 1998, 31, 2822) ou par l'utilisation d'oxydes de nitrile porteurs de fonctions époxydes. Par exemple, le document US20110098404 décrit la copolymérisation en émulsion du 1,3-butadiène, du styrène et du méthacrylate de glycidyle.

Charge renforçante

- [0053] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention est à base d'au moins une charge renforçante.
- [0054] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.
- [0055] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant 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). Ces 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). Conviennent également les noirs de carbone issus du recyclage de pneumatiques tels que les noirs issus de pyrolyse de bandages pneumatiques, comme par exemple le noir EnviroCB P550 de série 500 produit par la société Scandinavian Enviro Systems.
- [0056] Comme exemple de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO2006/069792-A1, WO2006/069793-A1, WO2008/003434-A1 et WO2008/003435-A1.
- [0057] 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.

[0058] 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. 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 et « K-160 » de la société Wilmar.

[0059] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée 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), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,17].

[0060] Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

[0061] Pour les noirs de carbone, la surface spécifique STSA est déterminée selon la norme

ASTM D6556-2016.

- [0062] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes 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.
- [0063] De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) va de 10 à 100 pce, plus préférentiellement de 10 à 80 pce, et de manière très préférée de 10 à 60 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.
- [0064] Dans un arrangement préféré, la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend majoritairement du noir de carbone. Par majoritairement, on entend que le noir de carbone représente plus de 50% de la masse totale de charge renforçante. De manière préférée dans cet arrangement, la charge renforçante de la composition est constituée de noir de carbone.
- [0065] Dans un autre arrangement préféré, la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend majoritairement de la silice. Par majoritairement, on entend que la silice représente plus de 50% de la masse totale de charge renforçante. De manière préférée dans cet arrangement, la charge renforçante de la composition est constituée de silice.
- [0066] Lorsque la charge renforçante comprend de la silice, préférentiellement majoritairement de la silice, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend préférentiellement un agent choisi parmi les agents de couplage et les agents de recouvrement de la silice ainsi que leur mélange, la teneur en agent étant dans un domaine allant de 5 à 20% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement de 6 à 18% en poids par rapport à la quantité de silice.
- [0067] Par agent de couplage, on entend 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 époxydé. 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 époxydé. 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.

- [0068] 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.
- [0069] Par agent de recouvrement, on entend de manière connue de l'Homme du métier, un agent qui n'assure pas de liaison entre la charge et la matrice élastomérique. En se liant par liaison covalente aux sites fonctionnels de surface de la charge inorganique, par exemple, de manière connue, aux sites hydroxyle de surface de la silice lorsque la charge inorganique renforçante est une silice, les agents de recouvrement améliorent la processabilité de la composition et réduisent la viscosité à l'état cru de cette dernière.
- [0070] A titre d'agent de recouvrement, on considérera généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique 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 aminés 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).

Système de réticulation

- [0071] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention est à base d'au moins un système de réticulation.

Vulcanisation

- [0072] Dans le cas particulier où la composition selon l'invention comprend un élastomère diénique non fonctionnalisé, le système de réticulation peut préférentiellement être 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.

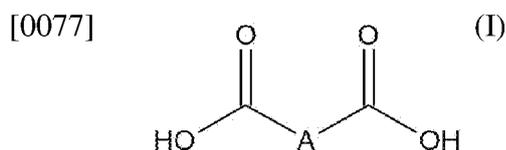
[0073] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 12 pce, en particulier entre 1 et 10 pce. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce.

[0074] 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.

Polyacide - Imidazole

[0075] Dans un arrangement préféré, l'élastomère diénique de la composition de caoutchouc comprend des fonctions époxydes, le système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale (I) et un imidazole de formule générale (II).

[0076] Le polyacide utile pour les besoins de l'invention est un polyacide carboxylique de formule générale (I)



[0078] dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

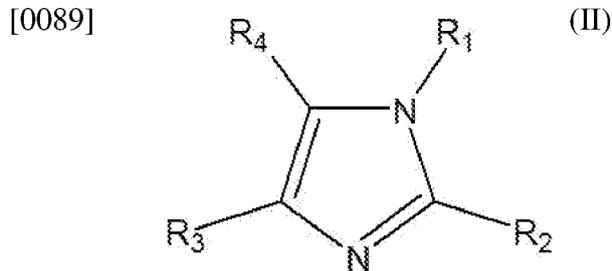
[0079] De préférence dans le polyacide de formule générale (I), A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 300 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 100 atomes de carbone, et de manière très préférentielle de 2 à 50 atomes de carbone. Au-dessus de 1800 atomes de carbone, le polyacide est un agent de réticulation moins performant. Ainsi, A représente de préférence un groupement divalent hydrocarboné comportant de 3 à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 5 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 8 à 50 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 10 à 40 atomes de carbone. Dans un arrangement particulier, la com-

position de caoutchouc selon l'invention comprend entre 0,9 et 30 pce d'au moins un polyacide dont le groupement A comporte entre 10 et 40 atomes de carbone et entre 5 et 30 pce d'au moins un polyacide dont le groupement A comporte entre 100 et 300 atomes de carbone.

- [0080] Préférentiellement dans le polyacide de formule générale (I), A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. De préférence, A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. Alternativement, et de préférence également, A peut être un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé, par exemple un groupement alkylène.
- [0081] Le groupement A du polyacide de formule générale (I) peut être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.
- [0082] Également, le groupement A du polyacide de formule générale (I) peut être substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle.
- [0083] Le polyacide de formule générale (I) peut comporter plus de deux fonctions acides carboxyliques, dans ce cas, le groupement A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques.
- [0084] Selon un mode préférentiel, le radical A ne comporte pas d'autre fonction acide carboxylique, le polyacide est donc un diacide.
- [0085] Le taux de polyacide est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce, plus préférentiellement de 0,4 à 30 pce, et plus préférentiellement encore de 0,9 à 25 pce. En dessous de 0,2 pce de polyacide, l'effet de la réticulation n'est pas sensible tandis qu'au-delà de 100 pce de polyacide, le polyacide, agent de réticulation, devient majoritaire en poids par rapport à la matrice élastomérique.
- [0086] Les polyacides utiles pour les besoins de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que les voies chimiques décrites par exemple dans le document US 7534917 ainsi que dans les références que ce document cite, ou les voies biologiques, telles que la fermentation décrite dans le document US 3843466.
- [0087] Par exemple, à titre de polyacides disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer : l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, l'acide terephthalique ou encore des po-

lyacides tels que l'acide trimésique ou l'acide 3,4-bis(carboxyméthyl)cyclopentanecarboxylique.

[0088] L'imidazole utile au système de réticulation selon l'invention est un imidazole de formule générale (II)



[0090] dans laquelle,

- [0091] – R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- R₂ représente un groupe hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué.

[0092] Par l'expression « éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué », on entend que les groupes R₁, R₃ et R₄ peuvent, indépendamment et lorsqu'ils représentent un groupe hydrocarboné, être interrompus par un hétéroatome (c'est-à-dire en d'autres termes qu'un hétéroatome est intercalé dans la chaîne hydrocarbonée), préférentiellement choisi parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et/ou substitués par un groupe fonctionnel. Par groupe fonctionnel, on entend un groupe comprenant un hétéroatome, préférentiellement choisi parmi les groupes amino, alkylamine, alcoxyle et hydroxyle, préférentiellement choisi parmi les groupes hydroxyle et amino.

[0093] De préférence, l'imidazole de formule générale (II) possède des groupements tels que :

- [0094] – R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué,
- R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de

- carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.
- [0095] Préférentiellement, R₁ représente un groupement choisis parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone, éventuellement substitué. Plus préférentiellement, R₁ représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone. Encore plus préférentiellement, R₁ représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0096] De préférence, R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone, éventuellement substitués. Alternativement et préférentiellement également, R₃ et R₄ représentent forment avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle phényle, cyclohexene, ou cyclopentene.
- [0097] Pour un bon fonctionnement de l'invention, le taux d'imidazole est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,01 à 4 équivalents molaires, et de préférence de 0,01 à 3 équivalents molaires, par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le polyacide carboxylique de formule générale (I). En dessous de 0,01 équivalents molaires, on n'observe pas d'effet du coagent imidazole par rapport à la situation où le polyacide est utilisé seul tandis qu'au-dessus d'une valeur de 4 équivalents molaires, on n'observe pas de bénéfice supplémentaire par rapport à des taux plus faibles. Ainsi, le taux d'imidazole est plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,01 à 2,5 équivalents molaires, et de préférence de 0,01 à 2 équivalents molaires, et de manière encore plus préférentielle de 0,01 à 1,5 équivalents molaires et de manière préférée de 0,5 à 1,5 équivalents molaires par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le polyacide carboxylique de formule générale (I).

- [0098] Les imidazoles utiles pour les besoins de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que décrites par exemple dans les documents JP2012211122, JP2007269658 ou encore dans *Science of Synthesis* **2002**, 12, 325-528.
- [0099] Par exemple, à titre d'imidazoles disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer le 1,2-diméthylimidazole, le 1-décyl-2-méthylimidazole, ou le 1-benzyl-2-méthylimidazole.
- [0100] A l'évidence, et conformément à la définition de l'expression « à base de » pour la présente invention, une composition à base du polyacide de formule générale (I) et de l'imidazole de formule générale (II) présentés ci-dessus pourrait être une composition dans laquelle ledit polyacide et ledit imidazole auraient préalablement réagi ensemble pour former un sel entre une ou plusieurs fonctions acides du polyacide et respectivement un ou plusieurs noyaux imidazoles.

Composé polyphénolique

- [0101] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend préférentiellement au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.
- [0102] Par vicinaux, on entend que les deux groupes hydroxyles portés par le cycle aromatique sont en position ortho l'un par rapport à l'autre.
- [0103] La masse molaire du composé polyphénolique est préférentiellement supérieure à 600 g/mol, préférentiellement supérieure à 800 g/mol, de manière préférée supérieure à 1000 g/mol et de manière très préférée supérieure à 1200 g/mol. La masse molaire du composé polyphénolique est préférentiellement inférieure à 3000 g/mol, préférentiellement inférieure à 2000 g/mol.
- [0104] De manière préférée, le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, c'est-à-dire des esters d'acide gallique et de polyol, le polyol étant de préférence choisi parmi les pentoses et les hexoses. De préférence, le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10 unités galloyles, de préférence comprenant de 5 à 10 unités galloyles. De manière préférée, le composé polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl glucoses, les pentagalloyl glucoses et les décagalloyl glucoses, et de préférence parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose et l'acide tannique (ou beta-D-Glucose pentakis(3,4-dihydroxy-5-((3,4,5-trihydroxybenzoyl)oxy)benzoate)). De manière très préférée le composé polyphénolique est l'acide tannique. Ces composés peuvent être obtenus commercialement, par exemple chez un fournisseur tel que Sigma Aldrich.
- [0105] La composition de caoutchouc selon l'invention comprend avantageusement de 0,1 à

25 pce de composé polyphénolique.

Additifs divers

- [0106] Les compositions de caoutchouc du composite conforme à l'invention peuvent également comporter tout ou partie des additifs usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, en particulier de couches internes telles que définies ultérieurement dans la présente demande, tels que par exemple des plastifiants (huiles plastifiantes et/ou résines plastifiantes), des charges renforçantes ou non renforçantes autres que celles précitées, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).
- [0107] De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention est dépourvue de système de vulcanisation, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. Ainsi, la composition de caoutchouc selon l'invention, est préférentiellement dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. De même la composition est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur ou activateur de vulcanisation, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. En particulier, la composition de caoutchouc selon l'invention est préférentiellement dépourvue de zinc ou d'oxyde de zinc, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et de manière très préférée moins de 0,2 pce.
- [0108] De même la composition de caoutchouc selon l'invention est préférentiellement dépourvue de sels de cobalt, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, et dont l'effet connu de l'Homme du métier est une amélioration de l'adhésion, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, plus préférentiellement moins de 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce.

Élément de renfort

- [0109] Le composite selon l'invention est à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc.
- [0110] Ledit élément de renfort métallique est un élément filaire. Il peut être tout ou partie métallique.
- [0111] La surface métallique de l'élément de renfort est destinée à entrer directement au contact de la composition de caoutchouc.
- [0112] Selon une première variante de l'invention, la surface de l'élément de renfort métallique est faite d'un matériau métallique différant du restant de l'élément de renfort.

Autrement dit, l'élément de renfort est fait d'un matériau qui est au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par une couche métallique qui constitue la surface métallique. Le matériau au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par la surface métallique est de nature métallique.

[0113] Selon une deuxième variante de l'invention, l'élément de renfort est fait d'un même matériau, auquel cas l'élément de renfort est fait d'un métal qui est identique au métal de la surface métallique.

[0114] Une surface métallique spécifique peut permettre d'améliorer par exemple les propriétés de mise en œuvre de l'élément de renfort, ou les propriétés d'usage du composite et/ou du bandage pneumatique eux-mêmes, telles que les propriétés d'adhésion, de résistance à la corrosion ou encore de résistance au vieillissement.

[0115] Selon un mode de réalisation de l'invention, la surface métallique de l'élément de renfort métallique comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux. Les alliages peuvent être par exemple des alliages binaires ou ternaires, comme le bronze et le laiton. De préférence, le métal de la surface métallique est le fer, le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux. De manière plus préférentielle, le métal de la surface métallique est le laiton (alliage Cu-Zn), l'acier, le zinc ou le bronze (alliage Cu-Sn), de manière encore plus préférée le laiton.

[0116] Certains métaux étant sujets à l'oxydation au contact de l'air ambiant, le métal peut être en partie oxydé.

Composite

[0117] Selon un mode de réalisation préféré, le composite selon l'invention comprend plusieurs éléments de renforcement tels que définis ci-dessus et une gomme de ca-landrage dans laquelle sont noyés les éléments de renforcement, la gomme de ca-landrage consistant en la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, les éléments de renforcement sont agencés généralement côte à côte selon une direction principale. Pour une application envisagée dans le pneumatique, le produit renforcé selon l'invention peut donc constituer une armature de renforcement pour pneumatique.

[0118] Le composite selon l'invention peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Le composite selon l'invention est cuit après mise en contact du ou des éléments de renfort avec la composition de caoutchouc.

Article fini ou semi-fini et pneumatique

[0119] L'invention a également pour objet un article fini ou semi-fini comprenant un

composite selon l'invention. L'article fini ou semi-fini peut être tout article comprenant un composite selon l'invention. On peut citer par exemple et de manière non limitative les bandes transporteuses, bandages pneumatiques ou non pneumatiques, ces derniers étant des bandages dont la forme est maintenue, par exemple par l'intermédiaire de haubans rigides, sans qu'il soit fait usage d'un gaz sous pression.

[0120] Le bandage pneumatique ou non pneumatique, autre objet de l'invention, a pour caractéristique essentielle de comprendre le composite conforme à l'invention. Le bandage peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Généralement, au cours de la fabrication du bandage, le composite est déposé à l'état cru (c'est-à-dire avant réticulation de la composition de caoutchouc) dans la structure du bandage avant l'étape de cuisson du bandage.

[0121] L'invention concerne particulièrement des bandages destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd », c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, et autres.

[0122] Il est possible de définir au sein du bandage trois types de zones :

[0123] • La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du bandage. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du bandage, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.

[0124] • La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).

[0125] • La zone interne du bandage, c'est-à-dire celle comprise entre les zones extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du bandage. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de bandage ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du bandage.

[0126] La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes des bandages.

[0127] Aussi, l'invention concerne également un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant une couche interne comportant un composite selon la présente invention. Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages triangle, les pieds sommets, les

couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages tringle, les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

Exemples

[0128] La qualité de la liaison entre la composition de caoutchouc et l'élément de renfort est déterminée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire des tronçons de fils unitaires ou d'assemblages de fils unitaires présentant une surface métallique, de la composition de caoutchouc réticulée. À cette fin, on prépare des composites sous la forme d'éprouvettes comprenant des éléments de renforts métalliques de type « 2.30 » couramment utilisés dans les nappes de renforcement de sommets de bandages pneumatiques et constitués de deux monofilaments en acier laitonné de 30 centièmes de millimètres torsadés ensemble pris dans une composition de caoutchouc.

Préparation des compositions de caoutchouc

[0129] On procède pour préparer les compositions de caoutchouc C2, qui correspond à la composition C1 du document WO 2020/058614, de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement l'élastomère, comprenant pour la composition C2 des fonctions époxyde, puis tous les autres constituants du mélange. On conduit alors un travail thermomécanique en une étape jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout.

[0130] La composition C1, qui correspond à la composition T1 du document WO 2020/058614, est préparée de la même manière, à l'exception du soufre et de l'accélérateur qui sont ajoutés dans le mélangeur externe. Cette composition représente un mélange de calandrage classique connue de l'Homme du métier. La composition C1 est une composition soufrée typique de calandrage de renforts métalliques.

[0131] Les différentes compositions de caoutchouc préparées sont présentées dans les Tableaux 1 et 2.

[0132] [Tableaux1]

	C1
NR (1)	100
Noir N326 (2)	65
Sels de Cobalt (3)	1,5
Acide stéarique (4)	0.6
ZNO (5)	8
CTP (6)	0.2
Soufre insoluble	5.5
Accélérateur TBBS (7)	0.8
6PPD (11)	2

[0133] [Tableaux2]

	C2
eNR25 (8)	100
Silice 160 MP (9)	60
Silane Octéo (10)	4,8
6PPD (11)	1,5
Diacide PBACN (12)	24,8
Imidazole BMI (13)	2,2
Acide tannique (14)	10

[0134] Pour les tableaux 1 et 2, toutes les compositions sont données en pce. Les légendes suivantes s'appliquent aux deux tableaux.

[0135] (1) Caoutchouc naturel

[0136] (2) Noir de carbone N326 (selon la norme ASTM D-1765)

[0137] (3) Naphténate de cobalt – N° de produit 60830 de la société Fluka

[0138] (4) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)

[0139] (5) Oxyde de zinc, grade industriel, société Umicore

[0140] (6) N-(cyclohexylthio)phtalimide, commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par Lanxess ou aussi « Duslin P » par Duslo

[0141] (7) N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure TBBS » de la société Flexsys

[0142] (8) Caoutchouc Naturel Epoxydé, « ENR-25 », de la société Guthrie Polymer ;

- [0143] (9) Silice 160 MP, « Zeosil 1165MP » de la société Rhodia ;
- [0144] (10) « Dynasylan Octeo », de la société Degussa ;
- [0145] (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- [0146] (12) Poly(acrylonitrile-co-butadiène), dicarboxy terminated, Sigma-Aldrich ref.418870, Mn=3800 g/mol ;
- [0147] (13) 1-benzyl-2-méthylimidazole, CAS = 13750-62-4 de la société Sigma-Aldrich ;
- [0148] (14) CAS 1401-55-4 fourni par Sigma-Aldrich

Préparation des éprouvettes

- [0149] Les compositions de caoutchouc ainsi préparées sont utilisées pour confectionner des éprouvettes selon le protocole suivant :
- [0150] Pour fabriquer des éprouvettes d'adhésion, on confectionne un bloc de caoutchouc constitué de deux plaques crues découpées à l'emporte-pièce de dimensions 70x12 mm et d'épaisseur 64/10^{ième} mm, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson. Les deux plaques du bloc consistent en la même composition de caoutchouc. C'est lors de la confection du bloc que les éléments de renfort sont emprisonnés entre les deux plaques à l'état cru, la longueur de renfort emprisonnée est de 20mm, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une extrémité de l'élément de renfort de longueur suffisante (environ 20 cm) pour la traction ultérieure (avec des mors à embarrage). Le bloc comportant les éléments de renfort est alors cuit à 170°C pendant un temps variant de 5 min à 90 min selon la composition sous pression de 6 tonnes.
- [0151] Les éléments de renforts sont un assemblage de deux fils unitaires de 0,30 mm de diamètre (câbles « 2.30 ») utilisés très couramment pour la réalisation des nappes de travail des pneumatiques de type Tourisme ; l'épaisseur du revêtement en laiton va de 50 nm à 300 nm.
- [0152] Les éléments de renforts sont traités conformément au procédé selon l'invention selon les conditions indiquées dans le tableau 3.
- [0153] Le traitement par plasma est réalisé sur une machine « PT5001N » développé par la société Plasmatreteat, il s'agit du modèle possédant deux génératrices de modèle « FG5001 » (1 KV, 19-23 KHz), deux torches de modèle « PFW10 », et présentant une puissance de 1 kW. Le gaz plasma ionisé utilisé est de l'air comprimé filtré au débit de 1800 litres/heure. Le plasma est appliqué de façon continue sur la surface du câble métallique revêtu de laiton à l'aide des deux torches placées en opposition par rapport au câble (dessus / dessous) et décalées de 10mm pour que les flux plasma ne soient pas en vis-à-vis. Pour ce traitement en ligne, le câble défile sous les torches grâce à un système de déroulage-enroulage.
- [0154] Les éprouvettes ainsi préparées avec des compositions conformes correspondent à des composites conformes à l'invention.

Mesures réalisées

Adhésion

- [0155] L'évaluation de l'adhésion est réalisée selon la méthode décrite par Gent *et al.* (Gent, A.N., Fielding-Russell, G.S., Livingston, D.I., Nicholson, D.W., 1981. Failure of cord-rubber composites by pull-out or transverse fracture. *Journal of Materials Science* 16(4), 949-956). À l'issue de la cuisson des éprouvettes d'adhésion précédemment décrites, l'éprouvette ainsi constituée du bloc réticulé et des deux tronçons d'assemblages est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tester l'adhésion entre les tronçons et la gomme, à une vitesse et une température données (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et température ambiante).
- [0156] On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachement, en N, pour arracher les tronçons de l'éprouvette.
- [0157] Les propriétés des éprouvettes de caoutchouterie et d'adhésion réalisées à partir des différentes compositions ont été évaluées et sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous. Ces propriétés ont été évaluées à l'initial, c'est-à-dire après la cuisson des éprouvettes, puis après un vieillissement des éprouvettes cuites, vieillissement ayant lieu à 55°C et sous une humidité relative de 95% pendant une durée de 21 jours.
- [0158] Ces conditions permettent de faire subir aux différentes éprouvettes un vieillissement de type thermo-oxydatif représentatif du vieillissement rencontré sur la durée de vie d'un pneumatique.
- [0159] Les résultats des différentes mesures sont exprimés en base 100, la valeur de 100 correspondant à la valeur de la propriété mesurée lorsque l'échantillon est à l'état initial, c'est-à-dire qu'il vient d'être produit (c'est-à-dire cuit) et n'a subi aucun vieillissement (T=0 j). Ils sont reportés au Tableau 3.

[0160] [Tableaux3]

Eprouvette	E1	E2	E3	E4
Composition de caoutchouc	C1	C1	C2	C2
Renfort 2.30 – Conditions de traitement plasma				
Distance Torche-renfort (mm)	Pas de traitement	12	Pas de traitement	12
Fréquence du générateur électrique générant le plasma (kHz)		21		21
Vitesse défilement renfort (m/min)		5		5
Adhésion				
T=0j	100	118	100	149
T=21j	44	78	75	131

[0161] On observe que la composition conforme à l'invention maintient, voire améliore ses propriétés d'adhésion au cours du temps grâce au traitement appliqué sur le renfort.

[0162] Des essais menés sur des renforts métalliques d'architecture 9.18 (soit un assemblage de neuf monofilaments de 0,18 mm de diamètre) conduisent à des résultats analogues.

Revendications

[Revendication 1] Composite à base d'une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère, une charge renforçante, un système de réticulation et d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans ladite composition de caoutchouc, ledit composite étant obtenu par un procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :

- a. Une étape de génération d'un plasma atmosphérique à partir d'un gaz étant de l'air ;
- b. Une étape de mise en contact de la surface de l'élément de renfort métallique avec le plasma atmosphérique généré lors de l'étape a) ;
- c. Une étape dans laquelle l'élément de renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc de manière à obtenir le composite ;

dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés organiques, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.

[Revendication 2] Composite selon la revendication précédente dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés halogénés, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.

[Revendication 3] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le gaz utilisé pour la génération du plasma atmosphérique est exempt de composés soufrés, ou en contient moins de 1% volumique, préférentiellement moins de 0,5% volumique, très préférentiellement moins de 0,1% volumique.

[Revendication 4] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, lors de l'étape b), l'élément de renfort métallique défile continûment pendant son exposition au plasma, préférentiellement à une vitesse comprise entre 3 et 100 m/min, de manière préférée à une vitesse comprise entre 5 et 80 m/min.

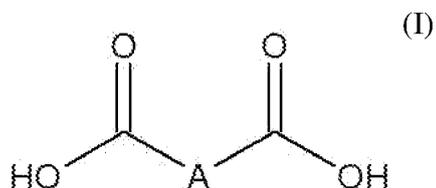
[Revendication 5] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, lors de l'étape b), le débit de plasma est compris entre 1000 et

3000 l/h.

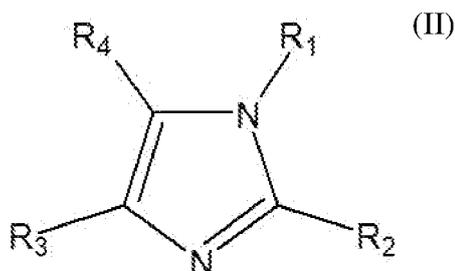
[Revendication 6] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.

[Revendication 7] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.

[Revendication 8] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique comprend des fonctions époxydes, le système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale (I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle.

- [Revendication 9] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend un composé poly-phénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux, préférentiellement choisi parmi les gallotannins, de préférence parmi les esters à base d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.
- [Revendication 10] Composite selon la revendication 8 lorsque la revendication 8 dépend de la revendication 7 dans laquelle ladite composition est dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce.
- [Revendication 11] Article de caoutchouc comprenant un composite selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 12] Article selon la revendication précédente choisi dans le groupe comprenant les bandages pneumatiques ou non pneumatiques, les courroies de transmission, les bandes transporteuses, les chenilles.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 3 336 140 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US])
20 juin 2018 (2018-06-20)

US 9 433 971 B2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US])
6 septembre 2016 (2016-09-06)

FR 2 999 587 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH])
20 juin 2014 (2014-06-20)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

DATABASE WPI
Week 200042
2000
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2000-480922
XP002804905,
& KR 1999 0053572 A (HANKOOK TIRE CO LTD)
15 juillet 1999 (1999-07-15)

DATABASE WPI
Week 201662
2016
Thomson Scientific, London, GB;
AN 2016-52168K
XP002804906,
& CZ 20 140 912 A3 (VIPO AS)
3 août 2016 (2016-08-03)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT