

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 juin 2014 (19.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/090966 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 63/02* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)

(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/076451

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2013 (12.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1261934 12 décembre 2012 (12.12.2012) FR

(71) Déposants : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12, Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs : **BELIN, Lionel**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **SALGUES, Nathalie**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **TADJOA, Odile**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

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

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING AN EPOXY RESIN AND A METAL OXIDE WHICH IS DIFFERENT FROM ZINC OXIDE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RÉSINE ÉPOXYDE ET UN OXYDE MÉTALLIQUE DIFFÉRENT DE L'OXYDE DE ZINC

(57) Abstract : The invention concerns a rubber composition comprising a metal oxide which is different from zinc oxide and an epoxy resin comprising at least one motif comprising an aromatic nucleus and/or an unsaturated aliphatic chain.

(57) Abrégé : La composition de caoutchouc comprend un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.



WO 2014/090966 A2

Composition de caoutchouc comprenant une résine époxyde et un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc

[001] L'invention concerne les compositions utilisables notamment pour la fabrication de produits semi-finis et de pneumatiques.

[002] On connaît de l'état de la technique une composition pour pneumatique comprenant du caoutchouc naturel en tant qu'élastomère diénique, de la silice en tant que charge renforçante, un système de vulcanisation comprenant du soufre et divers additifs comprenant notamment un promoteur d'adhésion, par exemple un sel de cobalt.

[003] La composition est utilisée pour la fabrication de produits semi-finis destinés à être au contact d'un ou plusieurs éléments de renfort métallique, par exemple des câbles métalliques. Le sel de cobalt permet une bonne adhésion de la composition aux câbles métalliques, notamment à leur revêtement comprenant par exemple du laiton.

[004] Toutefois, de tels sels de cobalt sont relativement chers. De plus, on souhaite autant que possible limiter la quantité à employer de ces sels pour réduire leur impact environnemental.

[005] L'invention a pour but de remplacer, au moins partiellement, les sels de cobalt en tant que promoteur d'adhésion.

[006] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc comprenant un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

[007] La combinaison de la résine et de l'oxyde métallique permet de remplacer les sels de cobalt tout en conservant voire en améliorant les performances d'adhésion avec l'élément de renfort métallique. La résine et l'oxyde métallique sont relativement peu onéreux et sont relativement neutres vis-à-vis de l'environnement.

[008] Le noyau aromatique et/ou la chaîne aliphatique insaturée confèrent une excellente adhésion entre la composition et l'élément de renfort métallique, notamment en raison de leurs insaturations respectives.

[009] Des exemples de noyaux aromatiques sont l'acridine, l'anthracène, le benzène, le benzofurane, le benzol, la borazine, la diazine, le furane, l'imidazole, l'indole, l'isobenzofurane, l'isoquinoléine, le naphthalène, le naphène, la purine, la pyrazine, la pyridazine, la pyridine, la pyrimidine, le pyrrole, la quinoléine, le thiazole et le thiophène.

[010] Une chaîne aliphatique insaturée est un composé organique non aromatique comprenant au moins une fonction éthyléniquement insaturée, c'est-à-dire comprenant au moins une double liaison voire une triple liaison carbone-carbone. Des exemples de fonctions insaturées sont les fonctions alcène ($C=C$) et alcyne ($-C\equiv C-$).

5 **[011]** Par motif, on comprend, dans le cas d'une résine homopolymère, la structure chimique se répétant le long de la résine et, dans le cas d'une résine copolymère, la structure chimique provenant de chacun des monomères et se répétant, aléatoirement ou de façon séquencée, le long de la résine.

10 **[012]** Chaque motif pourra comprendre un ou plusieurs noyaux aromatiques et/ou chaînes aliphatiques insaturées.

[013] Par résine époxyde, on entend que la résine comprend au moins une fonction époxyde et de préférence, au moins une fonction époxyde par motif. La fonction époxyde permet d'améliorer l'adhérence entre la composition et l'élément de renfort métallique. Notamment, lorsque la composition comprend du soufre, la fonction époxy réagit facilement avec le soufre et permet une excellente adhésion entre la

15 composition et l'élément de renfort métallique.

[014] La résine époxyde peut provenir de la polymérisation d'un seul type de monomère ou bien de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères différents. Dans le cas d'un homopolymère comprenant un seul type de monomère,

20 tous les motifs sont identiques et chaque motif comprend une fonction époxyde. Dans le cas d'un copolymère comprenant au moins deux types de monomères différents, au moins un motif provenant d'un des monomères comprend une fonction époxyde.

[015] L'oxyde métallique est constitué d'oxygène (un ou plusieurs atomes) et d'au moins un métal au sens de la classification périodique. Les métaux comprennent

25 notamment les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les métaux pauvres.

[016] Un oxyde métallique est tel que la présence de l'élément ou des éléments oxygènes permet de compléter la valence du métal. En particulier, un oxyde métallique ne doit pas être confondu avec un hydroxyde métallique.

30 **[017]** En outre, la résine permet, de façon inattendue, de supprimer une partie du système de vulcanisation de la composition. En effet, de façon inattendue, la résine permet de retarder la vulcanisation de la composition selon l'invention.

[018] La composition peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

[019] Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au

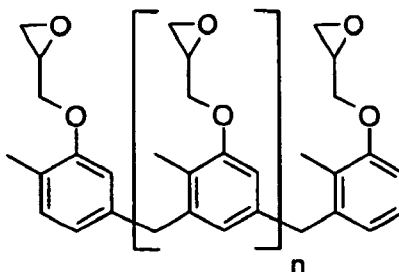
35 moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant.

[020] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids. Le sigle « pce » signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère.

[021] Avantageusement, le noyau aromatique est benzénique.

5 **[022]** Préférentiellement, la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether)-co-formaldéhyde].

[023] Une telle résine présente la formule suivante dont le motif unitaire est représenté entre crochets :



10 **[024]** De façon avantageuse, l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux.

15 **[025]** Avantageusement, l'oxyde métallique est un oxyde de calcium.

[026] De préférence, la composition comprend un élastomère diénique.

[027] Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on entend de manière générale un élastomère 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).

20 **[028]** De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition est choisi dans le groupe des élastomères diéniques constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères 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.

30 **[029]** Les compositions peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant

être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

[030] De préférence, la composition comprend une charge renforçante.

5 **[031]** Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de
10 carbone et de silice.

[032] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).

15 **[033]** Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de
20 couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

25 **[034]** L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micro-perles, de granules, 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 charges siliceuses hautement dispersibles telles que
30 décrites ci-après.

[035] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO₂). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique
35 CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les

silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

5 **[036]** L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, des lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien
10 l'utiliserait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

15 **[037]** Le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 0 à 120 pce bornes incluses, plus préférentiellement de 0 à 70 pce bornes incluses, plus particulièrement de 5 à 70 pce bornes incluses et plus préférentiellement également de 0 à 60 pce bornes incluses et très préférentiellement de 5 à 60 pce bornes incluses, l'optimum étant bien entendu différent selon les applications particulières visées.

20 **[038]** Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents. Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice.

25 **[039]** Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce bornes incluses (préférentiellement de 0 à 60 pce bornes incluses), en particulier également de 5 à 70 pce bornes incluses, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 60 pce bornes incluses.

30 **[040]** De façon avantageuse, la composition comprend au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice.

35 **[041]** L'utilisation de la résine et de l'oxyde permet d'obtenir une excellente adhésion, de préférence dans le cas où la composition comprend une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice. Par majoritairement, on comprend que la proportion en poids de silice est supérieure à la proportion en poids du reste des autres charges renforçantes de la composition, que ces charges soient organiques, comme par exemple le noir de carbone, ou inorganiques.

[042] De préférence, la composition comprend des additifs divers.

[043] Les compositions peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que des anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes telles que des bismaleimides, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

[044] Comme présenté en préambule, on utilise couramment un promoteur d'adhésion pour les compositions destinées à être au contact d'un élément de renfort métallique. Dans l'état de la technique, le promoteur comprend un sel de cobalt alors que la composition selon l'invention utilise, en remplacement partiel ou total du sel de cobalt, la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique.

[045] De préférence, la composition comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation.

[046] Le système de réticulation, ici de vulcanisation comprend du soufre ou un agent donneur de soufre, un activateur de vulcanisation et un accélérateur de vulcanisation. Le système peut éventuellement comprendre un des composés choisis parmi un peroxyde, un bismaléimide et un retardateur de vulcanisation.

[047] Le système de vulcanisation comprend de préférence du soufre et un accélérateur en particulier du type sulfénamide, tel que choisi dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés.

[048] Le système de vulcanisation comprend éventuellement d'autres accélérateurs et activateurs de vulcanisation. La composition comprend ainsi un oxyde de zinc. La composition comprend également de préférence de l'acide stéarique. Le système de vulcanisation comprend également éventuellement un retardateur de vulcanisation, par exemple le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (en abrégé "CTP").

[049] Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce bornes incluses. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 15 pce bornes

incluses. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses.

[050] Selon des caractéristiques optionnelles de la composition :

- 5 - La composition comprend au moins 0,1 pce borne incluse, de préférence au moins 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au moins 1,5 pce borne incluse de la résine époxyde.
- La composition comprend au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde.
- 10 - La composition comprend au moins 0,05 pce borne incluse et de préférence au moins 0,1 pce borne incluse de l'oxyde métallique.
- La composition comprend au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

15 **[051]** Avantageusement, la composition comprend au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique. Ainsi, on réduit autant que possible la quantité de l'autre promoteur.

20 **[052]** Avantageusement, l'autre ou les autres promoteurs sont choisis parmi les sels métalliques, de préférence parmi les sels de cobalt, les sels de nickel, les sels de plomb, les sels de fer, les sels de manganèse, les sels de chrome, les sels de cadmium et les sels de cuivre et plus préférentiellement parmi les sels de cobalt.

25 **[053]** Avantageusement, la composition comprend au plus 0,20 pce borne incluse d'un retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde. Ainsi, on réduit autant que possible la quantité de l'autre retardateur de vulcanisation. De préférence, l'autre retardateur de vulcanisation est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

30 **[054]** Par composition de caoutchouc dépourvue du composé X, on comprend que la composition ne comprend pas le composé X introduit volontairement dans la composition et que ce composé X, s'il est présent, l'est sous forme de traces liées par exemple à son procédé de fabrication. Par exemple, la composition dépourvue du composé X comprend le composé X dans une quantité inférieure ou égale à 0,1 pce et de préférence inférieure ou égale à 0,05 pce.

35 **[055]** Avantageusement, la composition est dépourvue de durcisseur aminé. Le durcisseur aminé est choisi parmi les composés (poly)aminés dont les composés polyphénol, les polyimines et les photoinitiateurs cationiques, notamment les dicyandiamides, les hydrazides, les composés imidazole, les sels de sulfonium, les

sels d'onium, les ketimines, les anhydrides d'acides, par exemple le polyanhydride le 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phthalic anhydride), et le pyromellitic dianhydride.

5 **[056]** De préférence, la composition est dépourvue de sel de cobalt. En particulier, les sels de cobalt absents de la composition sont choisis parmi l'acétylacétionate de cobalt, le naphtéate de cobalt, le résinate de cobalt, le stéarate de cobalt, le tallate de cobalt, le benzoylacétionate de cobalt et le boro Rosinate o-Toluate de Cobalt.

10 **[057]** Encore plus préférentiellement, la composition est dépourvue de sel métallique. Par sel métallique, on comprend les sels choisis parmi les sels de cobalt, les sels de nickel, les sels de plomb, les sels de fer, les sels de manganèse, les sels de chrome, les sels de cadmium et les sels de cuivre.

[058] De préférence, la composition est dépourvue d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique.

15 **[059]** De façon préférentielle, la composition est dépourvue de N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

[060] En plus de sa fonction de promoteur d'adhésion, la résine a révélé une fonction inattendue de retardateur de vulcanisation qui permet de s'affranchir d'un retardateur spécifique de vulcanisation, ici le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

20 **[061]** De préférence, la composition est dépourvue de retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde.

[062] L'invention a pour autre objet un produit semi-fini comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

25 **[063]** Des exemples de produits semi-finis sont des nappes d'armatures de sommet, et des nappes d'armatures de carcasse.

[064] La composition de caoutchouc du produit semi-fini peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

30 **[065]** Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

35 **[066]** La composition de la masse de caoutchouc au contact de l'élément de renfort métallique est uniforme, c'est-à-dire identique en chaque point de la masse de caoutchouc. Le pneumatique peut se trouver sous forme crue et est alors généralement appelée ébauche, ou vulcanisée et est alors généralement appelé pneumatique.

[067] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc et d'une résine époxyde comprenant au moins un noyau aromatique par motif dans une composition de caoutchouc.

5 [068] De préférence, l'oxyde métallique et la résine époxyde sont utilisés en tant que promoteur d'adhésion entre la composition de caoutchouc et un élément de renfort métallique.

[069] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif.

10 [070] TESTS COMPARATIFS

[071] On a comparé plusieurs compositions de gomme dont les composants et leurs proportions sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les quantités des composants des différentes compositions sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

15

Tableau 1

Composition	T	1	2	3	4	5
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100
Noir de Carbone	4	4	4	4	4	4
Silice	40	40	40	40	40	40
Anti-oxydant	2	2	2	2	2	2
Sel de Cobalt	1	0	0	0	0	0
Organosilane	4	4	4	4	4	4
Oxyde de zinc	8	8	8	8	8	8
Acide stéarique	1	1	1	1	1	1
Soufre	6	6	6	6	6	6
Accélérateur de vulcanisation	1	1	1	1	1	1
Retardateur de vulcanisation	0,2	0	0	0	0	0
Résine époxyde	0	0	3,3	0	3,3	2,0
Oxyde métallique	0	0	0	0,20	0,20	0,20

[072] Compositions testées

20 [073] La composition T est conforme à l'état de la technique connu de l'homme du métier. Seule la composition 4 est conforme à l'invention. Les compositions 1 à 3 et 5 permettent de montrer les effets de certains composants de la composition 4 selon

l'invention. Les compositions T et 1 à 5 sont uniformes, c'est-à-dire identiques en tout point de la composition.

[074] Les compositions du tableau 1 comprennent toutes un élastomère, ici un caoutchouc naturel ainsi qu'une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice, ici au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice. La silice est de type "HD"- "Zeosil 1165MP" de la société RHODIA sous forme de micropertes (BET et CTAB : environ 150-160 m²/g). L'antioxydant est le N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société FLEXSYS). L'organosilane est le TESPT ("Si69" de la société EVONIK). L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide ("Santocure CBS" de la société FLEXSYS).

[075] Le sel de cobalt utilisé dans la composition T en tant que promoteur d'adhésion est le naphthénate de cobalt. Chaque composition 1 à 5 comprend au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique. En l'espèce, chaque composition 1 à 5 est dépourvue d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique, plus précisément dépourvue de sel métallique, encore plus précisément dépourvue de sel de cobalt.

[076] Chaque composition 1 à 5 est dépourvue de durcisseur aminé.

[077] Le retardateur de vulcanisation de la composition T est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (n°CAS 17796-82-6). Chaque composition 1 à 5 comprend au plus 0,20 pce borne incluse d'un retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde. En l'espèce, chaque composition 1 à 5 est dépourvue de retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde, plus précisément dépourvue de N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

[078] La résine époxyde des compositions 2 et 4 comprend au moins un noyau aromatique par motif, en l'espèce un noyau benzénique par motif. La résine époxyde comprend, en moyenne, entre 3 et 10 fonctions époxydes par molécule, de préférence entre 4 et 7 fonctions époxydes par molécule. En l'espèce, la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether-)co-formaldéhyde] (n°CAS 29690-82-2) également appelée époxy-crésol. La résine époxyde de la composition 5 est le polyglycérol polyglycidyl éther commercialisé sous le nom Denacol EX512 (n°CAS 118549-88-5). Les compositions 2, 4 et 5 comprennent au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde. Les compositions 2, 4 et 5 comprennent au moins 0,1 pce borne incluse, de préférence au moins 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au

moins 1,5 pce borne incluse de la résine époxyde.

[079] L'oxyde métallique des compositions 3, 4 et 5 est différent de l'oxyde de zinc et est choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux. En l'espèce, l'oxyde métallique des compositions 3, 4 et 5 est l'oxyde de calcium CaO (n°CAS 1305-78-8). Les compositions 3, 4 et 5 comprennent au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce de l'oxyde métallique. Les compositions 3, 4 et 5 comprennent au moins 0,05 pce borne incluse et de préférence au moins 0,1 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

[080] Préparation des compositions testées

[081] 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 (notée Tmax) comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde 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 incorporé le système de réticulation ou vulcanisation ; de telles phases ont été décrites par exemple dans les documents précités EP 501227, EP 735088, WO00/05300, WO00/05301 ou W002/083782.

[082] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge inorganique renforçante, anti-oxydant, résine, oxyde métallique et agent de couplage), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation ; lorsque la densité apparente de la charge inorganique renforçante est faible (cas général des silices), il peut être avantageux de fractionner son introduction en deux ou plusieurs parties. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux

compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non- productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

5 **[083]** Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

10 **[084]** La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de produits semi-finis tels que des nappes d'armatures de sommet, des nappes d'armatures de carcasse ou de produit fini tel qu'un pneumatique dans lesquels un élément de renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc.

15 **[085]** La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou de la taille du pneumatique.

20

[086] Test d'adhésion

[087] On réalise le test de pelage conformément à la norme ASTM D-4393-98 sur des éprouvettes comprenant des câbles métalliques intercalés entre deux bandes de caoutchouc.

25 **[088]** On mesure la force nécessaire pour décoller ou peler l'interface câble/ caoutchouc entre les câble et une des deux bandes. L'aspect de l'interface pelée est évalué par une note représentative du faciès de pelage.

[089] La note de faciès de l'éprouvette témoin comprenant deux bandes de caoutchouc réalisée avec la composition est notée 100.

30 **[090]** Si, pour une composition donnée, le nombre de câbles dénudés est inférieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin, l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est meilleure que celle de l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus élevée (supérieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés. A l'inverse, si, pour une composition donnée, le nombre de câble dénudés est supérieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin, l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est moins bonne que celle de

35

l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus petite (inférieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés.

[091] Le test d'adhésion décrit ci-dessus est réalisé avec des éprouvettes vulcanisées et/ou vieilles dans différentes conditions A, B, C et D.

5 **[092]** La condition A (cuisson normale) correspond à un test effectué sur une éprouvette cuite pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C.

10 **[093]** La condition B (vieillissement humide à cru) correspond à un test effectué sur une éprouvette comprenant la composition crue et vieillie pendant plusieurs jours à une température supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

[094] La condition C (vieillissement sous atmosphère corrosive) correspond à un test effectué sur une éprouvette comprenant la composition crue et vieillie pendant plusieurs jours dans une solution de NaCl.

15 **[095]** La condition D (vieillissement humide à cuit) correspond à un test effectué sur une éprouvette cuite pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C et vieillie pendant plusieurs jours à une température supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

[096] On a rassemblé les résultats du test d'adhésion dans les différentes conditions dans le tableau 2 ci-dessous.

20

Tableau 2

	T	1	2	3	4	5
A	100	95	90	90	98	60
B	100	86	105	90	108	Non testé
C	100	102	102	98	104	Non testé
D	100	100	100	94	100	Non testé

25

[097] La composition 4 selon l'invention présente des performances d'adhésion au moins équivalentes à la composition T de l'état de la technique quelles que soient les conditions de test sauf en condition A, conditions pour lesquelles l'écart n'est toutefois pas significatif. La composition 4 selon l'invention présente des performances supérieures à la composition T de l'état de la technique dans les conditions B et C.

[098] La comparaison des compositions 1 et 4 montre que l'absence seule de retardateur de vulcanisation n'est pas responsable des performances d'adhésion de la composition selon l'invention.

30

[099] L'utilisation de la résine époxyde sans l'oxyde (composition 2) ou l'utilisation de l'oxyde sans la résine époxyde (composition 3) ne permet pas d'obtenir des performances d'adhésion au moins aussi élevées que la composition selon l'invention,

notamment dans la condition A. Ainsi, la comparaison des compositions 2, 3 et 4 montre que la résine époxyde et l'oxyde métallique sont, en combinaison, responsables des performances d'adhésion de la composition 4 selon l'invention.

[0100] La résine époxyde de la composition 4 comprenant au moins un noyau aromatique par motif permet d'améliorer, en combinaison avec l'oxyde métallique, les performances d'adhésion avec l'élément de renfort métallique contrairement à d'autres résines époxy à chaînes aliphatiques saturées, par exemple celle de la composition 5.

[0101] Propriétés avant cuisson

[0102] Plasticité Mooney

[0103] La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange généralement cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C et ici 60°C. Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

[0104] Rhéométrie

[0105] Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, Δ Couple, 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) : T₀ est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ; T _{α} (par exemple T₉₅) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 95%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.

[0106] Propriétés après cuisson

[0107] Essais de traction

[0108] Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture des compositions de gomme. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux

d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), à 100% d'allongement (notés MA100) et à 300% d'allongement (notés MA300).

[0109] On a rassemblé les résultats des mesures de propriétés avant et après cuisson des différentes compositions dans le tableau 3 ci-dessous. Les valeurs des différentes propriétés sont indiquées en unité relative (U.R) par rapport aux valeurs des propriétés correspondantes de la composition T. Lorsque la valeur de la propriété est supérieure à 100, la valeur de la propriété est supérieure à celle de la composition T. A l'inverse, lorsque la valeur de la propriété est inférieure à 100, la valeur de la propriété est inférieure à celle de la composition T.

Tableau 3

Composition	T	1	2	3	4
Propriétés avant cuisson					
Mooney (U.R)	100	103	102	108	104
Ti (U.R)	100	225	325	213	338
T95 (U.R)	100	124	187	108	168
Propriétés après cuisson					
MA10 (U.R)	100	99	89	107	86
MA100 (U.R)	100	114	86	117	86
MA300 (U.R)	100	113	83	120	83

[0110] La plasticité Mooney des compositions 1 à 4 est peu modifiée par rapport à celle de la composition T. Ainsi, la fluidité de composition 4 n'est pas ou peu modifiée ce qui permet d'adapter rapidement les procédés industriels utilisant la composition 4.

[0111] La cinétique de vulcanisation des compositions 1, 2 et 4 est plus lente que celle de la composition T, en particulier celle des compositions 2 et 4. La comparaison des compositions T et 1 montre un effet retardateur de la disparition simultanée du sel de cobalt et du retardateur de vulcanisation. La comparaison des compositions 1, 2 et 4 montre que la seule présence de la résine permet de ralentir la cinétique de vulcanisation et que ce n'est pas l'absence de sel de cobalt qui induit l'effet retardateur. Ainsi, la résine peut donc compléter, voire remplacer, partiellement ou totalement, le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

[0112] Les modules sécants nominaux à 10%, 100% et 300% des compositions 1 à 4 sont peu modifiés par rapport à ceux de la composition T.

[0113] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation précédemment décrits.

[0114] En effet, d'autres oxydes minéraux que l'oxyde de calcium pourront être utilisés en combinaison avec d'autres résines époxydes, notamment que l'époxy-crésol. En particulier, on pourra envisager une résine comprenant au moins un motif
5 comprenant une chaîne aliphatique insaturée.

[0115] L'invention pourra être mise en œuvre avec des fils unitaires ou bien des câbles, par exemple des câbles à une couche, à plusieurs couches ou à torons.

[0116] On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation et variantes décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que ceux-ci soient
10 compatibles entre eux.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.
5
2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le noyau aromatique est benzénique.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether)-co-formaldéhyde].
10
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux.
15
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'oxyde métallique est un oxyde de calcium.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle comprenant au moins 0,1 pce borne incluse, de préférence au moins 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au moins 1,5 pce borne incluse de la résine époxyde.
20
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde.
25
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins 0,05 pce borne incluse et de préférence au moins 0,1 pce borne incluse de l'oxyde métallique.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce borne incluse de l'oxyde métallique.
30
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un oxyde de zinc.
35

11. Produit semi-fini, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

5 12. Pneumatique, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Utilisation d'un oxyde métallique différent de l'oxyde de zinc et d'une résine époxyde comprenant au moins un noyau aromatique par motif dans une composition de caoutchouc.

10 14. Utilisation selon la revendication précédente, de l'oxyde métallique et de la résine époxyde en tant que promoteur d'adhésion entre la composition de caoutchouc et un élément de renfort métallique.