

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 143 032

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

②① N° d'enregistrement national :

22 13015

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 J 5/04** (2023.01), C 08 L 7/00, 23/08, 47/00,
C 08 K 3/36, 3/06, 5/47, B 29 C 70/06, B 60 C 1/00, 11/00,
9/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.12.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

⑦② Inventeur(s) : LETESSIER Julien et THUILLIEZ
Anne-Lise Adresse Rue.

⑦③ Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

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

⑤④ COMPOSITE POUR ARTICLE DE CAOUTCHOUC.

⑤⑦ L'invention concerne un composite comprenant au
moins un élément de renfort noyé dans une composition de
caoutchouc, la composition de caoutchouc étant à base
d'au moins un élastomère isoprénique, au plus 50 pce d'un
copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités éthylène
dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des
unités monomères du copolymère, au moins 30 pce d'une
charge inorganique renforçante, et un système de réticula-
tion.

FR 3 143 032 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITE POUR ARTICLE DE CA- OUTCHOUC

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative au domaine des compositions de caoutchouc renforcées, et plus particulièrement des nappes comprenant des renforts métalliques ou textiles noyés dans une composition de caoutchouc, ces nappes étant destinées à être utilisées notamment dans des bandages pour véhicules, des bandes transporteuses ou des courroies.

Art antérieur

[0002] Les performances d'un bandage pour véhicule, qu'il soit pneumatique, c'est-à-dire apte à supporter la charge du véhicule au moyen d'un gaz sous pression, ou non pneumatique, c'est-à-dire apte à supporter la charge du véhicule sans le moyen d'un gaz sous pression, par exemple au moyen de haubans, d'une bande transporteuse ou d'une courroie sont en partie liées à la rigidité de certains de leurs constituants. En effet, la résistance à la déformation est une caractéristique importante permettant de répondre aux sollicitations auxquelles ces objets sont soumis.

[0003] Ce besoin en rigidité est notamment essentiel dans les nappes calandrées des nappes sommets ou encore dans les zones basses, qui sont les zones à proximité de la jante, d'un bandage pour véhicule. En plus d'une rigidité, les mélanges concernés doivent répondre à un cahier des charges plus large comprenant une faible hystérèse, une adhésion avec le renfort, une évolutivité à cru (c'est-à-dire avant réticulation de la composition de caoutchouc) et à cuit (après réticulation) la plus faible possible.

[0004] Les niveaux de rigidité exigés peuvent être obtenus par deux leviers principaux :

- L'augmentation du taux de charge renforçante (noir ou silice),
- L'utilisation de résines thermodurcissantes qui constituent un réseau secondaire interpénétré avec le réseau charge-élastomère-vulcanisation.

[0005] Cependant, l'augmentation du taux de charge renforçante peut entraîner une augmentation de l'hystérèse et une dégradation de la processabilité des mélanges à cru, notamment du fait de l'augmentation de la rigidité à cru et de l'apparition éventuelle d'un phénomène de décohésion. Par ailleurs, l'utilisation de résines thermodurcissantes peut constituer une source de dissipation supplémentaire pouvant pénaliser les performances hystérétiques. De plus, certains systèmes résine-durcisseur utilisés en pneumatique sont connus pour dégager du formaldéhyde et doivent donc être manipulés avec des mesures particulières.

[0006] D'autres voies ont été explorées pour augmenter la rigidité des compositions. Par

exemple, le document WO2014/114607 enseigne l'utilisation d'un élastomère diénique fortement saturé pour augmenter la rigidité de compositions de caoutchouc sans dégrader les propriétés hystérétiques. Ces compositions étant principalement destinées à être utilisées dans les bandes de roulement des bandages, ce document n'adresse ni les problématiques d'adhésion, ni la résistance à la fissuration de telles compositions. Or la présence d'éléments de renforts, et donc d'interfaces entre des éléments de rigidité mécanique et de comportements très différents (l'élément de renfort et la composition de caoutchouc), peut provoquer des phénomènes difficilement prévisibles notamment au regard des propriétés de propagation de fissures, de dissipation d'énergie ou d'adhésion.

[0007] Le document WO2020/074806 enseigne l'utilisation d'un coupage de caoutchouc naturel et d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène avec un noir de carbone pour obtenir de bonnes propriétés de cohésion et de résistance à l'ozone, qui sont recherchées lors d'une utilisation dans les flancs des bandages pour véhicules.

[0008] Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert qu'un composite comprenant au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc, la composition de caoutchouc étant à base d'au moins un élastomère isoprénique, au plus 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère, au moins 30 pce d'une charge renforçante inorganique, et un système de réticulation permettait une très bonne expression du compromis rigidité/hystérèse sans pénaliser les autres performances attendues pour une composition utilisée dans une nappe, notamment l'adhésion et la résistance à la fissuration.

Description détaillée de l'invention

[0009] L'invention concerne un composite comprenant au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc, la composition de caoutchouc étant à base d'au moins un élastomère isoprénique, au plus 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère, au moins 30 pce d'une charge inorganique renforçante, et un système de réticulation.

[0010] De manière préférée, la composition de caoutchouc comprend un oxyde métallique et un dérivé de l'acide stéarique, le rapport du taux d'oxyde métallique et de dérivé d'acide stéarique, en pce, étant supérieur à 2.

[0011] De manière préférée, la composition de caoutchouc comprend moins de 10 pce, préférentiellement moins de 5 pce de plastifiant.

[0012] De manière préférée, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène, préférentiellement au moins 65% molaire d'unité

éthylène, plus préférentiellement au moins 70% molaire d'unités éthylène.

- [0013] De manière préférée, les unités 1,3-diène du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène sont celles d'un 1,3-diène ayant 4 à 12 atomes de carbone, de manière préférée celles du 1,3-butadiène, de l'isoprène, du 1,3-pentadiène, d'un aryl-1,3-butadiène et un mélange de ces unités.
- [0014] De manière préférée, la charge inorganique renforçante de la composition de caoutchouc est de la silice.
- [0015] De manière préférée, la composition de caoutchouc comprend de 30 à 150 pce de silice.
- [0016] De manière préférée, la composition de caoutchouc ne comprend pas de noir de carbone, ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.
- [0017] De manière préférée, l'élément de renfort comprend un élément filaire textile ou métallique.
- [0018] De manière préférée, l'élément filaire métallique est un monofilament élémentaire métallique ou un assemblage de plusieurs monofilaments élémentaires métalliques.
- [0019] De manière préférée, l'élément de renfort comprend un élément filaire textile réalisé dans un matériau polymérique thermoplastique ou non thermoplastique.
- [0020] L'invention concerne également un bandage pour véhicule comprenant un composite selon l'invention.

Définitions

- [0021] 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.
- [0022] Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs supérieur à "a" et inférieur à "b" (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de "a" jusqu'à "b" (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). L'abréviation "pce" signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).
- [0023] Par l'expression composition "à base de", il faut entendre dans la présente description une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base (par exemple l'élastomère, la charge ou les constituants du système de vulcanisation ou autre additif classiquement utilisé dans une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatique) étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition destinée à la fabrication de

bandages pour véhicules.

- [0024] Dans la présente demande, on entend par « l'ensemble des unités monomères de l'élastomère » ou « la totalité des unités monomères de l'élastomère » tous les motifs de répétitions constitutifs de l'élastomère qui résultent de l'insertion des monomères dans la chaîne élastomère par polymérisation. Sauf indication contraire, les teneurs en une unité monomère ou motif de répétition dans l'élastomère diénique fortement saturé sont données en pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.

Copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène

- [0025] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend au plus 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère.
- [0026] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un élastomère diénique fortement saturé, de préférence statistique, qui comprend des unités éthylène résultant de la polymérisation d'éthylène. De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère. Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est riche en unité éthylène, puisque les unités éthylène représentent plus de 50% en mole de l'ensemble des unités monomères de l'élastomère.
- [0027] De préférence, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène, préférentiellement au moins 65% molaire d'unité éthylène, plus préférentiellement au moins 70% molaire d'unités éthylène. Autrement dit, les unités éthylène dans le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène représentent préférentiellement au moins 60% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, plus préférentiellement au moins 65% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. De manière encore plus préférentielle, les unités éthylène représentent au moins 70% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.
- [0028] De préférence, les unités éthylène dans le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène représentent au plus 90% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. De manière plus préférentielle, les unités éthylène représentent au plus 85% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. De manière encore plus préférentielle, les unités éthylène représentent au plus 80% en mole de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.
- [0029] Selon un mode de réalisation avantageux, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 60% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 60% à 85% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des

unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. Plus avantageusement, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 60% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

[0030] Selon un autre mode de réalisation avantageux, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 65% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 65% à 85% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. Plus avantageusement, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 65% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

[0031] Selon encore un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 70% à 90% molaire d'unité éthylène, particulièrement de 70% à 85% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. Plus avantageusement, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend de 70% à 80% molaire d'unité éthylène, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

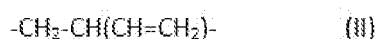
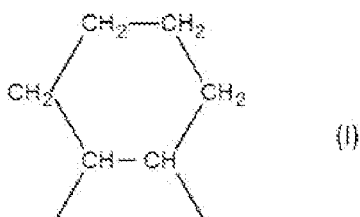
[0032] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène étant un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, il comprend aussi des unités 1,3-diène résultant de la polymérisation d'un 1,3-diène. De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » ou « unité diénique » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène par exemple. Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ayant 4 à 12 atomes de carbone, tels que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, un aryl-1,3-butadiène. De préférence, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène ou un mélange de 1,3-diènes dont un est le 1,3-butadiène. De manière plus préférentielle, le 1,3-diène est le 1,3-butadiène, auquel cas le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, de préférence statistique.

[0033] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèses connues de l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène. Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène. On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes, lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731, WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. Le copolymère

d'éthylène et d'un 1,3-diène, y compris lorsqu'il est statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et

WO 2018020123 A1. Avantagusement, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène est statistique et est préparé préférentiellement selon un procédé semi continu ou continu tel que décrit dans les documents WO 2017103543 A1, WO 201713544 A1, WO 2018193193 et WO 2018193194.

[0034] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène contient de préférence des unités de formule (I) ou des unités de formule (II).



[0035] La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (I) dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance. Lorsque le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend des unités de formule (I) ou des unités de formule (II), les pourcentages molaires des unités de formule (I) et des unités de formule (II) dans l'élastomère diénique fortement saturé, respectivement o et p, satisfont de préférence à l'équation suivante (eq. 1) ou à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

[0036] $0 < o+p \leq 30$ (eq. 1)

$0 < o+p < 25$ (eq. 2)

[0037] De préférence, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend des unités de formule (I) selon un taux molaire supérieur à 0% et inférieur à 15%, plus préférentiellement inférieur à 10% molaire, pourcentage molaire calculé sur la base de l'ensemble des unités monomères du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène.

Élastomère isoprénique

[0038] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention a pour caractéristique essentielle de comprendre au moins un élastomère isoprénique.

[0039] Par "élastomère isoprénique", on entend un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de

synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène, en particulier les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), et les mélanges de ces élastomères.

- [0040] De manière préférée, l'élastomère isoprénique est choisi dans le groupe constitué par les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères d'isoprène et leurs mélanges, de préférence dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes comprenant un taux massique de liaisons cis 1,4 d'au moins 90%, plus préférentiellement d'au moins 98% par rapport à la masse d'élastomère isoprénique et leurs mélanges. De manière très préférée, l'élastomère isoprénique est le caoutchouc naturel.
- [0041] De manière préférée, la composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend au moins 50 pce d'élastomère isoprénique. De préférence, le taux d'élastomère isoprénique dans la composition de caoutchouc est supérieur à 55 pce et inférieur ou égal à 70 pce.
- [0042] Le taux de copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène utile aux besoins de l'invention, notamment de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène dans la composition de caoutchouc varie de préférence dans un domaine allant de 10 à 40 pce.
- [0043] Avantagusement, la composition de caoutchouc comprend de 10 à 40 pce de copolymère d'éthylène et de 1,3-diène, en particulier de copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, et de 60 à 90 pce d'élastomère isoprénique.

Charge inorganique

- [0044] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend au moins 30 pce d'une charge inorganique renforçante.
- [0045] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelle que soit 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 couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages 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.
- [0046] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3).
- [0047] De manière préférée, la charge inorganique renforçante est de la silice. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface

spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. À titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil 7000 » et « Ultrasil 7005 » de la société Degussa, 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.

- [0048] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, 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 et/ou alumineuses hautement dispersibles.
- [0049] La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.
- [0050] De manière préférentielle, la composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend de 30 à 150 pce, de préférence de 35 à 100 pce de silice.
- [0051] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère, on peut de manière optionnelle utiliser de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère, en particulier des organosilanes, ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.
- [0052] On peut utiliser notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).
- [0053] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C1-C4)-alkyl(C1-C4)silyl-alkyl(C1-C4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C1-C4)-dialkyl(C1-C4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet US

2004/132880.

- [0054] A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 et WO 02/31041, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.
- [0055] Dans les compositions élastomériques conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement dans un domaine allant de 5 à 60% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement dans un domaine allant de 15 à 50% en poids par rapport à la quantité de silice et de manière préférée allant de 20 à 40% en poids par rapport à la quantité de silice. Ces taux se sont révélés particulièrement avantageux pour obtenir les propriétés des composites selon l'invention.
- [0056] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention peut également comprendre du noir de carbone.
- [0057] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0,1 à 0,3].
- [0058] De manière préférée, la composition de caoutchouc du composite selon l'invention ne comprend pas de noir de carbone, ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

Système de réticulation

- [0059] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend un système de réticulation.
- [0060] Le système de réticulation peut être à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides. De préférence, le système de réticulation est un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur de vulcanisation. On peut utiliser comme accélérateur de vulcanisation 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 sulfénamides suivants : N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS") et les mélanges de ces composés.

- [0061] Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.3 pce et 10 pce, plus préférentiellement entre 0.3 et 5 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0.5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0.5 et 5 pce.
- [0062] De manière préférée, la composition du composite selon l'invention comprend un oxyde métallique et un dérivé de l'acide stéarique, le rapport du taux d'oxyde métallique et de dérivé d'acide stéarique, en pce, étant supérieur à 2. Ce taux préférentiel permet une bonne adhésion à l'élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc. L'oxyde métallique est préférentiellement l'oxyde de zinc.
- [0063] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention comprend de manière préférée un accélérateur de vulcanisation. L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel tel que le ratio massique soufre/accélérateur de vulcanisation est inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 4.
- [0064] 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.
- [0065] La réticulation (ou cuisson), le cas échéant la vulcanisation, est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

Additifs divers

- [0066] La composition de caoutchouc du composite selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les com-

positions d'élastomères destinées à être utilisées dans un bandage pour véhicule, une bande transporteuse ou une courroie, comme par exemple des agents de mise en œuvre, des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants.

- [0067] Comme plastifiants conviennent tous les plastifiants conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. A ce titre, on peut citer les huiles préférentiellement non aromatiques ou très faiblement aromatiques choisis dans le groupe constitué par les huiles naphténiqes, les huiles paraffiniques, les huiles MES, les huiles TDAE, les huiles végétales, les plastifiants éthers, les plastifiants esters.
- [0068] De manière préférée, la composition de caoutchouc comprend moins de 10 pce, préférentiellement moins de 5 pce de plastifiant.
- [0069] La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale 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 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le soufre ou le donneur de soufre et l'accélérateur de vulcanisation.
- [0070] 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, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le soufre et l'accélérateur 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 2 et 15 min.
- [0071] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis tels qu'une nappe de renforcement pour pneumatique.

Élément de renfort

- [0072] Le composite selon l'invention comprend au moins un élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc.
- [0073] Par « noyé », on entend que l'élément de renfort est totalement recouvert par la com-

position de caoutchouc, à l'exception éventuelle des zones de coupe du composite.

- [0074] Par élément de renfort, on entend un élément permettant le renforcement mécanique d'une matrice dans laquelle cet élément de renfort est destiné à être noyé. L'élément de renfort comprend un élément filaire.
- [0075] L'élément filaire peut être métallique ou textile. Par élément filaire, on entend un élément présentant une longueur au moins 10 fois plus grande que la plus grande dimension de sa section quelle que soit la forme de cette dernière : circulaire, elliptique, oblongue, polygonale, notamment rectangulaire ou carrée ou ovale. Dans le cas d'une section rectangulaire, l'élément filaire présente la forme d'une bande.
- [0076] Un élément filaire métallique peut être un monofilament élémentaire métallique. Un tel monofilament élémentaire métallique comprend une âme en acier, éventuellement revêtue d'une ou plusieurs couches d'un revêtement qui peut être métallique et/ou à base d'une composition adhésive non métallique.
- [0077] Le revêtement métallique comprend un métal choisi parmi le zinc, le cuivre, l'étain, le cobalt et les alliages de ces métaux. Comme exemples d'alliages de ces métaux, on citera le laiton et le bronze. L'acier de l'âme est un acier au carbone comprenant entre 0,1% et 1,2% de carbone en masse, au plus 11% en masse de chrome, moins de 1% en masse de chacun des éléments suivants : manganèse, silicium, aluminium, bore, cobalt, cuivre, molybdène, nickel, niobium, titane, tungstène, vanadium, zirconium, phosphore, soufre, azote, le reste étant constitué de fer et d'impuretés inévitables résultant de l'élaboration. L'acier peut présenter une microstructure perlitique, ferritique, austénitique, bainitique, martensitique ou une microstructure issue d'un mélange de ces microstructures.
- [0078] Le monofilament élémentaire métallique présente une résistance mécanique allant de 1000 MPa à 5000 MPa. De telles résistances mécaniques correspondent aux grades d'acier couramment rencontrés dans le domaine du pneumatique, à savoir, les grades NT (Normal Tensile), HT (High Tensile), ST (Super Tensile), SHT (Super High Tensile), UT (Ultra Tensile), UHT (Ultra High Tensile) et MT (Mega Tensile), l'utilisation de résistances mécaniques élevées permettant éventuellement un renforcement amélioré de la matrice dans laquelle l'élément de renfort est destiné à être noyé et un allègement de la matrice ainsi renforcée.
- [0079] Dans le cas où le monofilament élémentaire métallique présente une section circulaire, le diamètre de ces monofilaments élémentaires métalliques va préférentiellement de 0,05 mm à 0,50 mm.
- [0080] Un élément filaire métallique peut être un assemblage de plusieurs monofilaments élémentaires métalliques tels que décrits ci-dessus, assemblés ensemble en hélice, par exemple par câblage ou retordage des monofilaments élémentaires métalliques pour former, par exemple des câbles à couches comprenant plusieurs couches concentriques

de monofilaments élémentaires métalliques ou des câbles à torons, chaque toron comprenant plusieurs couches concentriques de monofilaments élémentaires métalliques. De façon optionnelle et comme décrit dans WO2005071157, un tel élément filaire métallique comprend une couche à base d'une composition polymérique, de préférence d'une composition comprenant un élastomère, cette couche étant disposée entre deux couches de monofilaments élémentaires métalliques du câble à couche ou d'un toron du câble à torons.

- [0081] Un élément filaire textile peut être un monofilament élémentaire textile éventuellement revêtu d'une ou plusieurs couches d'un revêtement à base d'une composition adhésive. Ce monofilament élémentaire textile est obtenu, par exemple, par filage au fondu, filage en solution ou filage de gel. Chaque monofilament élémentaire textile est réalisé dans un matériau organique, notamment polymérique, ou inorganique, comme par exemple le verre ou le carbone. Les matériaux polymériques peuvent être du type thermoplastique, comme par exemple les polyamides aliphatiques, notamment les polyamides 6-6, et les polyesters, notamment le polyéthylène téréphtalate. Les matériaux polymériques peuvent être du type non thermoplastique, comme par exemple les polyamides aromatiques, notamment l'aramide, et la cellulose, naturelle comme artificielle, notamment la rayonne.
- [0082] Un élément filaire textile peut être un assemblage de plusieurs monofilaments élémentaires textiles tels que définis ci-dessus. Dans une première variante, l'assemblage comprend de 2 à 7 monofilaments élémentaires textiles présentant chacun une section sensiblement circulaire de diamètre allant par exemple de 0,10 mm à 0,50 mm. Dans une deuxième variante, l'assemblage comprend plus de 10 monofilaments élémentaires textiles, de préférence plus de 100 monofilaments élémentaires textiles et plus préférentiellement plus de 500 monofilaments élémentaires textiles présentant chacun une section sensiblement circulaire de diamètre allant par exemple de 2 μ m à 100 μ m. Dans les premières et deuxième variante, l'assemblage formé est communément appelé brin.
- [0083] Un élément filaire textile peut également être un assemblage de plusieurs assemblages ou brins tels que définis ci-dessus. Dans une variante, les matériaux dans lesquels sont réalisés les monofilaments élémentaires textiles de chaque assemblage ou brin sont identiques. Dans une autre variante, les matériaux dans lesquels sont réalisés les monofilaments élémentaires textiles de chaque assemblage ou brin sont différents, l'élément filaire textile étant alors communément appelé élément filaire textile hybride.
- [0084] Dans un mode de réalisation, que ce soit dans le cas d'un élément filaire métallique ou textile, la couche à base d'une composition adhésive non métallique est formée par une couche d'un primaire d'adhésion permettant d'améliorer l'adhésion de l'élément filaire, par exemple à une matrice élastomérique. De tels primaires d'adhésion sont ceux couramment utilisés par l'homme du métier pour le pré-encollage de certaines

fibres textiles (notamment fibres en polyester, par exemple PET, en aramide, en aramide/nylon). Par exemple, on pourra utiliser un primaire à base d'époxy, notamment à base de polyglycérol polyglycidyl éther. On pourra également utiliser un primaire à base d'isocyanate bloqué.

- [0085] Dans un autre mode de réalisation, que ce soit dans le cas d'un élément filaire métallique ou textile, la couche à base d'une composition adhésive non métallique est formée par une couche à base d'une résine et d'un latex d'élastomère(s). On citera les compositions adhésives de type RFL (Résorcinol – Formaldéhyde – Latex) mais également les compositions adhésives telles que décrites dans WO2015118041.
- [0086] Dans encore un autre mode de réalisation, que ce soit dans le cas d'un élément filaire métallique ou textile, on pourra avoir une couche d'un primaire d'adhésion telle que décrite ci-dessus et revêtant l'élément filaire, cette couche de primaire d'adhésion étant elle-même revêtue d'une couche à base d'une résine et d'un latex d'un ou de plusieurs élastomères telle que décrite ci-dessus.
- [0087] Dans un mode de réalisation, l'élément de renfort comprend un élément filaire et éventuellement une gaine revêtant individuellement l'élément filaire ou collectivement plusieurs éléments filaires. La gaine peut comprendre une ou plusieurs couches, chaque couche étant à base d'une composition polymérique, par exemple une composition [thermoplastique] ou [telle que décrite dans WO2010/136389, WO2010/105975, WO2011/012521, WO2011/051204, WO2012/016757, WO2012/038340, WO2012/038341, WO2012/069346, WO2012/104279, WO2012/104280 et WO2012/104281]. Dans ce mode de réalisation, la composition polymérique de chaque couche de la gaine est différente de la composition à base de la matrice dans laquelle est destinée à être noyé le ou les éléments filaires gainés.
- [0088] Dans un autre mode de réalisation, l'élément de renfort peut être un tricot ou un tissu.
- [0089] Un tricot est un assemblage d'éléments filaires tels que définis ci-dessus et comprenant des mailles formées par un ou plusieurs de ces éléments filaires. Chaque maille comprend une boucle entrelacée avec une autre boucle. On peut mentionner par exemple les tricots de contexture jersey ou à côte anglaise pour les tricots à mailles cueillies et les tricots de contexture charmeuse ou atlas pour les tricots à mailles jetées.
- [0090] Un tissu est un assemblage d'une première famille d'éléments filaires, appelés éléments filaires de chaîne, sensiblement parallèles entre eux, et d'une deuxième famille d'éléments filaires, appelés éléments filaires de trame, sensiblement parallèles entre eux. De préférence, les éléments filaires de la première famille sont sensiblement perpendiculaires aux éléments filaires de la deuxième famille.
- [0091] Dans le mode de réalisation du composite dans lequel chaque élément de renfort est un élément filaire de renfort, on agence parallèlement les uns aux autres les éléments filaires de renfort et on les noie, par exemple par calandrage, dans la composition de

caoutchouc. On obtient alors une nappe dite droite, dans laquelle les éléments filaires de renfort de la nappe sont parallèles les uns aux autres et sont parallèles à une direction principale de la nappe. Puis, si nécessaire, on découpe des portions de chaque nappe droite selon un angle de découpe et on aboute ces portions les unes aux autres de façon à obtenir une nappe dite à angle, dans laquelle les éléments filaires de renfort de la nappe sont parallèles les uns aux autres et forment un angle avec la direction principale de la nappe à angle, l'angle formé avec la direction principale étant alors égal à l'angle de découpe.

Pneumatique

[0092] Le bandage pour véhicule, autre objet de l'invention, comprend un composite conforme à l'invention. De préférence, le bandage comporte une nappe renforcée constituée d'un composite conforme à l'invention.

[0093] Le composite et le bandage conformes à l'invention peuvent être à l'état cru (c'est-à-dire avant réticulation) ou à l'état cuit (c'est-à-dire après réticulation).

Exemples

Préparation des compositions de caoutchouc

[0094] Dix-sept compositions de caoutchouc C-1 à C-17 dont le détail de la formulation figure dans les tableaux 1 et 2 ont été préparées de la manière suivante :

[0095] On introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 80°C, successivement les élastomères, la charge organique ou inorganique (noir de carbone ou silice) ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du soufre et de l'accélérateur de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non- productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore le soufre et l'accélérateur de vulcanisation sur un mélangeur (homo-finiisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple une dizaine de minutes).

[0096] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur 2 à 3mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leur propriétés physiques ou mécaniques, soit extrudées pour former par exemple un profilé pour un pneumatique.

[0097] Les compositions de caoutchouc, à l'exception des compositions C-1, C-6 et C-10, contiennent un élastomère diénique fortement saturé dont le taux molaire d'éthylène est supérieur à 50% et du caoutchouc naturel, en l'espèce comprenant 74% molaire d'unités éthylène.

Tests et mesures

[0098] *Mesure de la viscosité Mooney (ou plasticité Mooney)*

[0099] On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/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). Plus la valeur de Mooney est basse, plus la viscosité avant cuisson est faible et meilleure est la processabilité de la composition.

[0100] *Essais de traction*

[0101] Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction ont été effectuées dans les conditions normales de température (23±2°C) et d'hygrométrie (50±5% d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

[0102]

[0103] On a mesuré en seconde élongation (c'est-à-dire après accommodation) le module sécant nominal calculé en se ramenant à la section initiale de l'éprouvette (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement noté MA₁₀, sur des échantillons cuits 60 minutes à 150°C.

[0104] *Propriétés dynamiques (après cuisson)*

[0105] Les propriétés dynamiques tan(d)max à 23°C sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition réticulée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions définies de température par exemple à 23°C selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le facteur de perte tan(d). Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de tan(d) observée, noté tan(d)max.

[0106] On rappelle que, de manière bien connue de l'homme du métier, la valeur de tan(d)max à 23°C est représentative de l'hystérèse du matériau donc de la résistance au roulement : plus tan(d)max à 23°C est faible, plus la résistance au roulement est réduite et donc améliorée.

[0107] *Tests d'adhérence*

[0108] On fabrique des bandelettes constituées de trois fils métalliques de diamètre 0,32 mm placés parallèlement les uns aux autres noyés dans une gaine en polyamide 6-6 de manière à obtenir une bandelette de 0,46 mm d'épaisseur et de 1,45 mm de largeur.

- [0109] La bandelette est recouverte d'une colle RFL puis noyée dans la composition de caoutchouc testée.
- [0110] Pour tester l'adhésion de la composition de caoutchouc testée sur la bandelette, on a réalisé une mesure selon la norme ASTM D2229.
- [0111] On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage (notée F_{max}) pour arracher la bandelette de l'éprouvette. Les résultats sont exprimés en base 100, une valeur supérieure à 100 indiquant une force d'arrachement supérieure à l'éprouvette de référence.
- [0112] *copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène*
- [0113] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène utilisé dans les exemples suivants est préparé selon le mode opératoire suivant :
- [0114] Dans un réacteur de 70 L contenant du méthylcyclohexane (64 L), de l'éthylène (5600 g) et du 1,3-butadiène (2948 g), on ajoute du butyloctylmagnésium (BOMAG) en solution dans le méthylcyclohexane et le système catalytique. Le ratio Mg/Nd est de 6.2. Le volume de la solution du système catalytique introduit est de 840 mL, la concentration de la solution du système catalytique en Nd étant 0.0065 M. La température de réaction est réglée à une température de 80°C et la réaction de polymérisation démarre. La réaction de polymérisation se déroule à une pression constante de 8.3 bars. Le réacteur est alimenté tout au long de la polymérisation en éthylène et en 1,3-butadiène dans les proportions molaires 73/27. La réaction de polymérisation est stoppée par refroidissement, dégazage du réacteur et ajout d'éthanol. Un anti-oxydant est ajouté à la solution de polymère. Le copolymère est récupéré après un stripping à la vapeur d'eau et séchage jusqu'à masse constante. La durée de polymérisation est de 225 minutes. La masse pesée (6.206 kg) permet de déterminer l'activité catalytique moyenne du système catalytique exprimée en kilogramme de polymère synthétisé par mole de métal néodyme et par heure (kg/mol.h). Le copolymère possède une valeur de ML (1+4) à 100°C égale à 62.
- [0115] Le système catalytique est un système catalytique préformé. Il est préparé dans le méthylcyclohexane à partir d'un métallocène, le $[Me_2Si(Flu)_2Nd(\mu-BH_4)_2Li(THF)]$ à 0.0065 mol/L, d'un co-catalyseur, le butyloctylmagnésium (BOMAG) dont le ratio molaire BOMAG/Nd est égal à 2.2, et d'un monomère de préformation, le 1,3-butadiène dont le ratio molaire 1,3-butadiène/Nd est égal à 90. Le milieu est chauffé à 80°C sur une durée de 5h. Il est préparé selon une méthode de préparation conforme au paragraphe II.1 de la demande de brevet WO 2017093654 A1.
- [0116] Le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène obtenu, un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, est un élastomère éthylène-butadiène, désigné sous le terme « EBR » par la suite.

Exemple 1

[0117] Dans cet exemple, on fait varier la proportion d'EBR dans le coupage NR-EBR. On évalue la manière dont évolue le compromis rigidité/hystérèse (rapport $MA_{10}/\tan(d)$). Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur de 100 étant attribuée, pour chaque série comprenant une teneur en silice donnée, au compromis rigidité/hystérèse de la composition ne comprenant pas d'EBR.

[0118] Un résultat supérieur à 100, indique que la composition de l'exemple considéré présente un plus fort ratio que le témoin.

[0119] [Tableaux1]

Constituants	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
Caoutchouc Naturel	100	90	80	70	50	100	90	80	70	100	90	80	70
EBR (1)	0	10	20	30	50	0	10	20	30	0	10	20	30
Silice (2)	45	45	45	45	45	40	40	40	40	35	35	35	35
Silane Si69 (3)	16	16	16	16	16	14.2	14.2	14.2	14.2	12.4	12.4	12.4	12.4
DPG (4)	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.1	1.1	1.1	1.1	0.97	0.97	0.97	0.97
6PPD (5)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Acide stéarique (6)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO (7)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
CBS (8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Soufre soluble	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Résultats													
$MA_{10}/\tan \delta$													
Base 100	100	113	128	144	179	100	115	122	121	100	96	95	109

[0120] (1) Copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène contenant 74% en mole de d'unité éthylène, 19% d'unité butadiène sous la forme de motifs 1,2 et 1,4 et 7% en mole de motif 1,2-cyclohexanediyle, de Tg -44°C

[0121] (2) "Zeosil 1165 MP" de Solvay-Rhodia sous forme de micropertes, CTAB 160 m²/g, silice précipitée

[0122] (3) Silane liquide triéthoxysilylpropyltétrasulfure (TESPT) « Si69 » de la société Evonik

[0123] (4) Diphenylguanidine « Perkacit DPG » de la société Flexsys

[0124] (5) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phenylènediamine « Santoflex 6PPD » de la société Flexsys

[0125] (6) Acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema

[0126] (7) Oxyde de Zinc de grade industriel de la société Umicore

[0127] (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide « Santocure CBS » de la société Flexsys

[0128] On voit que l'association d'une charge inorganique avec un coupage de caoutchouc naturel et d'un EBR permet une très bonne expression du compromis rigidité/hystérèse, cette expression étant d'autant plus marquée que la teneur en charge inorganique est importante.

[0129] Pour une teneur en charge inorganique plus faible, le compromis rigidité/hystérèse

n'évolue sensiblement plus en fonction de la proportion de NR et d'EBR dans le coupage NR:EBR.

Exemple 2

- [0130] Dans cet exemple, on évalue la manière dont évolue le compromis rigidité/hystérèse (rapport $MA_{10}/\tan(d)$) en faisant varier la proportion d'EBR dans le coupage NR-EBR pour un ensemble de compositions comprenant du noir de carbone, et un ensemble de compositions comprenant de la silice. Les compositions C-14 et C-17 sont ajustées de manière à présenter sensiblement la même rigidité MA_{10} et le même compromis rigidité/hystérèse.
- [0131] Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur de 100 étant attribuée au ratio rigidité/hystérèse et à la rigidité MA_{10} de la composition C-4. Un résultat supérieur à 100, indique que la composition de l'exemple considéré présente une plus forte rigidité (ou un plus fort ratio) que le témoin.
- [0132] [Tableaux2]

Constituants	C-14	C-15	C-16	C-4	C-17	C-5
Caoutchouc Naturel	90	80	70	70	60	50
EBR (1)	10	20	30	30	40	50
Silice (2)				45	45	45
Silane Si69 (3)				16	16	16
N347 (9)	50	50	50			
DPG (4)				1.25	1.25	1.25
6PPD (5)	1.5	1.5	1.5	2	2	2
Sel de Co (10)	1.12	1.12	1.12			
Acide stéarique (6)	0.65	0.65	0.65	1.5	1.5	1.5
ZnO (7)	9.4	9.4	9.4	4	4	4
CTP (11)	0.25	0.25	0.25			
TBBS (12)	1	1	1			
CBS (8)				1.5	1.5	1.5
Soufre	7.6	7.6	7.6	2	2	2
Résultats						
MA_{10} (base 100)	102	110	113	100	113	130
$MA_{10}/\tan \delta$						
Base 100	102	105	107	100	108	124

- [0133] (1) à (8) idem Tableau 1
- [0134] (9) Noir de carbone de grade ASTM N347
- [0135] (10) Sel de cobalt
- [0136] (11) Cyclohexylthiophthalimide (PVI)
- [0137] (12) N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide de la société Flexsys
- [0138] Dans le tableau 2, les compositions ont été ajustées de manière à ce que la rigidité à 10% de déformation (MA10) soit similaire pour les mélanges à base de silice et les mélanges à base de noir de carbone. Les résultats sont exprimés en base 100, sur la base de la composition C-4.
- [0139] On voit que la rigidité à 10% de déformation et le compromis rigidité/hystérèse des compositions C-14 (noir de carbone) et C-4 (silice) sont similaires.
- [0140] On observe que l'association d'une charge inorganique avec un coupage de caoutchouc naturel et d'un EBR permet une meilleure expression du compromis rigidité/hystérèse que l'association d'une charge organique avec un coupage de caoutchouc naturel et d'un EBR.
- [0141] [Tableaux3]

G (J/m ²) - Base 100	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
300	100	100	100	100	100
500	171	138	250	227	606
1000	614	313	750	891	1618

- [0142] Les données présentées dans le tableau 3 sont également représentées sur la [Fig.1].
- [0143] La vitesse de fissuration augmente en fonction de l'énergie de restitution. Ces vitesses augmentent sensiblement de la même manière tant que la teneur en EBR est inférieure à 50 pce. La vitesse de fissuration augmente notablement plus vite lorsque la teneur en EBR atteint 50 pce.

Exemple 3

- [0144] Dans cet exemple, on évalue les propriétés d'adhésion de différentes compositions. Différents blocs de caoutchouc sont testés avec les compositions présentées dans le tableau 4.
- [0145] Pour les compositions C-1 à C-4, l'éprouvette de référence est l'éprouvette constituée de la composition de caoutchouc ne comprenant pas d'EBR (C-1). Pour les compositions C-6 et C-8, l'éprouvette de référence est l'éprouvette constituée de la composition de caoutchouc ne comprenant pas d'EBR (C-6). Pour les compositions C-14 et C-16, l'éprouvette de référence est l'éprouvette constituée de la composition de caoutchouc C-14.

[0146] [Tableaux4]

Composition	C-1	C-2	C-4	C-6	C-8	C-14	C-16
Base 100	100	95	100	100	99	100	100

[0147] On constate que pour les compositions testées, le niveau d'adhésion n'est pas notablement impacté par la présence de l'EBR.

Revendications

- [Revendication 1] Composite comprenant au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc, la composition de caoutchouc étant à base d'au moins un élastomère isoprénique, au plus 50 pce d'un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, les unités éthylène dans le copolymère représentant plus de 50% en mole des unités monomères du copolymère, au moins 30 pce d'une charge inorganique renforçante, et un système de réticulation.
- [Revendication 2] Composite selon la revendication précédente dans lequel la composition de caoutchouc comprend un oxyde métallique et un dérivé de l'acide stéarique, le rapport du taux d'oxyde métallique et de dérivé d'acide stéarique, en pce, étant supérieur à 2.
- [Revendication 3] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend moins de 10 pce, préférentiellement moins de 5 pce de plastifiant.
- [Revendication 4] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend au moins 60% molaire d'unité éthylène, préférentiellement au moins 65% molaire d'unité éthylène, plus préférentiellement au moins 70% molaire d'unités éthylène.
- [Revendication 5] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les unités 1,3-diène du copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène sont celles d'un 1,3-diène ayant 4 à 12 atomes de carbone, de manière préférée celles du 1,3-butadiène, de l'isoprène, du 1,3-pentadiène, d'un aryl-1,3-butadiène et un mélange de ces unités.
- [Revendication 6] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la charge inorganique renforçante de la composition de caoutchouc est de la silice.
- [Revendication 7] Composite selon la revendication précédente dans lequel la composition de caoutchouc comprend de 30 à 150 pce de silice.
- [Revendication 8] Composite selon l'une des revendications 6 ou 7 dans lequel la composition de caoutchouc comprend un agent de couplage dont la teneur est dans un domaine allant de 5 à 60% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement dans un domaine allant de 15 à 50% en poids par rapport à la quantité de silice et de manière préférée allant de 20 à 40% en poids par rapport à la quantité de silice.
- [Revendication 9] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans

lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas de noir de carbone, ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce.

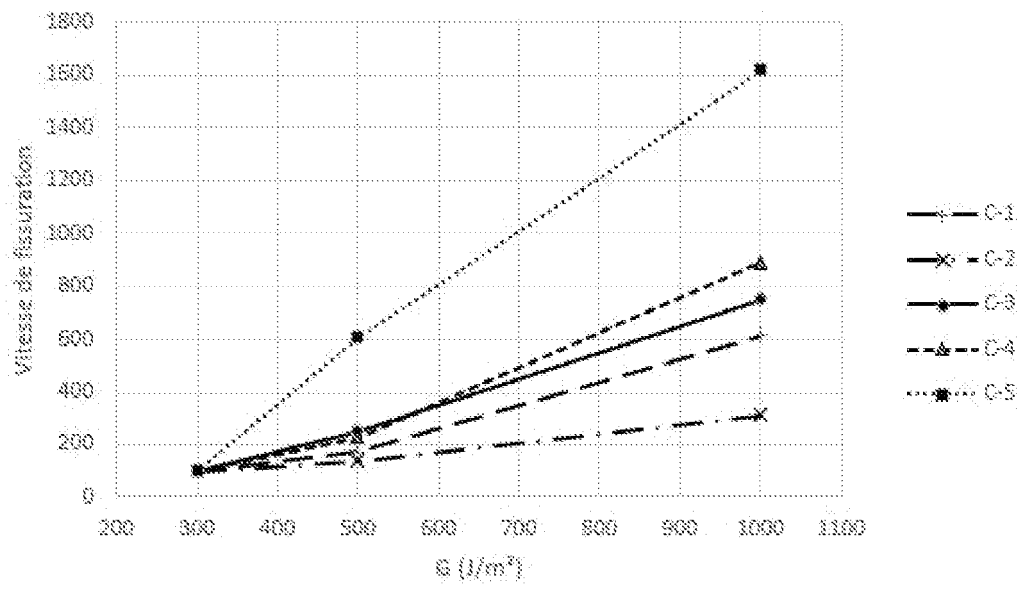
[Revendication 10] Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élément de renfort comprend un élément filaire textile ou métallique.

[Revendication 11] Composite selon la revendication précédente dans lequel l'élément filaire métallique est un monofilament élémentaire métallique ou un assemblage de plusieurs monofilaments élémentaires métalliques.

[Revendication 12] Composite selon la revendication 10 dans lequel l'élément de renfort comprend un élément filaire textile réalisé dans un matériau polymérique thermoplastique ou non thermoplastique.

[Revendication 13] Bandage pour véhicule comprenant un composite selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 913168

FR 2213015

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 3 104 596 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 18 juin 2021 (2021-06-18)	1-11,13	C08J5/04 C08L7/00
A	* revendications; exemples; tableau 5 * -----	12	C08L23/08 C08L47/00
A	FR 3 086 949 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 10 avril 2020 (2020-04-10) * revendications; exemples; tableau 1 * -----	1-13	C08K3/36 C08K3/06 C08K5/47 B29C70/06
X	FR 3 121 143 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 30 septembre 2022 (2022-09-30)	12	B60C1/00 B60C11/00
Y	* alinéas [0031] - [0040]; revendications; exemples; tableaux 1, 2 * -----	1-11,13	B60C9/18
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08J C08K C09J B60C C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 mai 2023		Frison, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213015 FA 913168**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **17-05-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3104596	A1	18-06-2021	CN	114829156 A	29-07-2022
			EP	4076984 A1	26-10-2022
			FR	3104596 A1	18-06-2021
			US	2023059504 A1	23-02-2023
			WO	2021123568 A1	24-06-2021

FR 3086949	A1	10-04-2020	CN	112789315 A	11-05-2021
			EP	3864083 A1	18-08-2021
			FR	3086949 A1	10-04-2020
			JP	2022513571 A	09-02-2022
			US	2021340359 A1	04-11-2021
WO	2020074806 A1	16-04-2020			

FR 3121143	A1	30-09-2022	FR	3121143 A1	30-09-2022
			WO	2022207997 A1	06-10-2022
