

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/015673 A1

(43) Date de la publication internationale
25 janvier 2018 (25.01.2018)

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 14/06 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08G 12/06* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/051988

(22) Date de dépôt international :

20 juillet 2017 (20.07.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

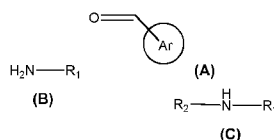
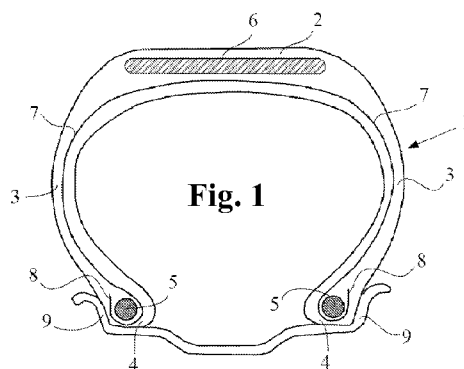
(30) Données relatives à la priorité :

1656981	21 juillet 2016 (21.07.2016)	FR
1656984	21 juillet 2016 (21.07.2016)	FR
1656982	21 juillet 2016 (21.07.2016)	FR

(72) Inventeurs : DOISNEAU, David ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). THUILLEZ, Anne-Lise ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR). GAVARD-LONCHAY, Odile ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 9 (FR).

(54) Title: HIGH STRENGTH RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC À HAUTE RIGIDITÉ



(57) **Abstract:** The disclosed rubber composition comprises at least one resin that is based on: - an aromatic polyphenol containing at least one aromatic ring carrying at least two hydroxyl functions in the meta position relative to one another, the two ortho positions of at least one of the hydroxyl functions being unsubstituted; and - a compound obtained by reacting a reagent of formula A with a reagent of formula B and/or C; and mixtures of said compounds wherein: - Ar represents an optionally substituted aromatic ring; - each group R₁, R₂ independently represents a monovalent hydrocarbon group or a substituted monovalent hydrocarbon group.

(57) **Abbrégé :** La composition de caoutchouc comprend au moins une résine à base: - d'un polyphénol aromatique comprenant au

(74) **Mandataire : SANTIAGO, Céline** ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et - d'un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A: et un réactif de formule B et/ou C: et les mélanges de ces composés, dans lesquelles: - Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué, - chaque radical R₁, R₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

Composition de caoutchouc à haute rigidité

[001] L'invention concerne des compositions de caoutchouc, un procédé de fabrication de ces compositions, des utilisations de composés dans ces compositions, un composite de caoutchouc et un pneumatique.

[002] Il est connu d'utiliser dans certaines parties des pneumatiques, des compositions de caoutchouc présentant une forte rigidité lors de faibles déformations du pneumatique. La résistance aux faibles déformations est une des propriétés que doit présenter un pneumatique pour répondre aux sollicitations auxquelles il est soumis.

[003] Une forte rigidité peut être obtenue en utilisant un système de vulcanisation dit concentré, c'est-à-dire comprenant notamment des taux de soufre et d'accélérateur de vulcanisation relativement élevés.

[004] Toutefois, un tel système de vulcanisation concentré pénalise le vieillissement à cru de la composition. Ainsi, lorsque la composition est sous forme de produit semi-fini, par exemple de bande de gomme, le soufre peut migrer en surface du produit semi-fini. Ce phénomène, appelé effleurissement, entraîne une pénalisation du collant à cru du produit semi-fini lors de son stockage prolongé, avec pour conséquence une dégradation de l'adhésion entre les produits semi-finis lors de la fabrication du pneumatique.

[005] Par ailleurs, le stockage de la composition crue contenant un système de vulcanisation concentré est susceptible d'entraîner une diminution de la phase retard de la composition lors de sa vulcanisation, c'est-à-dire le temps précédant le début de la vulcanisation. En conséquence, la composition peut commencer à cuire prématurément dans certains outils de mise en forme et la cinétique de vulcanisation est susceptible d'être modifiée et le rendement de vulcanisation d'être dégradé.

[006] Un tel système de vulcanisation concentré pénalise également le vieillissement à cuit. En effet, on observe une dégradation des propriétés mécaniques de la composition cuite, notamment aux limites, par exemple de l'allongement à rupture.

[007] Une forte rigidité peut autrement être obtenue en augmentant le taux de charge renforçante.

[008] Toutefois, de manière connue, l'augmentation de la rigidité d'une composition de caoutchouc en augmentant le taux de charge peut pénaliser les propriétés d'hystérèse et donc de résistance au roulement des pneumatiques. Or, on cherche toujours à baisser la résistance au roulement des pneumatiques pour diminuer la consommation en carburant et ainsi préserver l'environnement.

[009] Enfin, une rigidité élevée peut être obtenue en incorporant certaines résines renforçantes comme divulgué dans WO 02/10269.

[010] Classiquement l'augmentation de la rigidité est obtenue en incorporant des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante tridimensionnelle qui vient se superposer et s'interpénétrer avec le réseau charge renforçante/élastomère d'une part et, avec le réseau élastomère/soufre d'autre part (si l'agent de réticulation est le soufre). A l'accepteur de méthylène est associé un agent durcisseur, apte à le réticuler ou le durcir, encore appelé communément donneur de méthylène. Des exemples de tels accepteur et donneur de méthylène sont décrits dans WO 02/10269.

[011] Les donneurs de méthylène classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques sont l'hexa-méthylènetétramine (en abrégé HMT), ou l'hexaméthoxyméthylmélamine (en abrégé HMMM ou H3M), ou l'hexaéthoxyméthylmélamine.

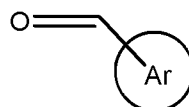
[012] Les accepteurs de méthylène classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques sont des résines phénoliques précondensées.

[013] Toutefois, la combinaison de résine phénolique classiquement utilisée en tant qu'accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène, produit du formaldéhyde au cours de la vulcanisation de la composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de caoutchouc en raison de l'impact environnemental de ces composés et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la réglementation européenne, sur ce type de composé.

[014] L'invention a pour but de fournir une composition de caoutchouc rigidifiée au moyen de composés à faible impact environnemental.

[015] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc comprenant au moins une résine à base:

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :



(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- 5 - Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

10 **[016]** De manière inattendue, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches que le composé de la composition selon l'invention permet d'éviter la production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques. Les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches qu'un composé pouvait, avec un polyphénol aromatique, former une résine alternative aux résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène.

15 **[017]** En outre, la combinaison du composé et du polyphénol aromatique selon l'invention permet d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant une rigidité à basse déformation équivalente voire supérieure par rapport aux compositions de caoutchouc classiques qui comprennent des donneurs de méthylène HMT ou H3M et par rapport aux compositions de caoutchouc dépourvues de résine renforçante.

20 **[018]** De plus, les composés et les polyphénols aromatiques selon l'invention permettent également d'éviter une réticulation précoce de la résine. En effet, un problème lié à l'utilisation de certaines résines renforçantes, notamment celle à base du polyphénol aromatique et de l'aldéhyde correspondant au composé (l'aldéhyde de formule A), est leur capacité à réticuler de façon précoce. En effet, après l'étape de fabrication de la composition comprenant les constituants de ces résines renforçantes, la composition est mise en forme
25 par exemple par calandrage, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc. Or, en raison de leur capacité à réticuler rapidement, ces résines renforçantes réticulent et rigidifient la composition, ce qui peut gêner la mise en forme de la composition de caoutchouc. Grâce à l'invention, la résine formée à partir du composé et du polyphénol aromatique se forme
30 moins rapidement qu'à partir de l'aldéhyde et du polyphénol aromatique correspondants. Cette vitesse de réaction peut être déterminée en mesurant l'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps. Cette évolution décrit la rigidification de la composition par suite notamment de la réticulation de la résine. De la comparaison de l'évolution des couples rhéométriques d'une première composition comprenant le polyphénol aromatique et
35 le composé et d'une deuxième composition comprenant le polyphénol aromatique et

l'aldéhyde correspondants, on voit que le composé permet de retarder la réticulation de la résine par rapport à la réaction directe entre le polyphénol aromatique et l'aldéhyde correspondant.

[019] Les inventeurs à l'origine de l'invention émettent l'hypothèse que le composé est un précurseur de l'aldéhyde (qui serait l'aldéhyde de formule A) et que ce composé permet d'éviter une réticulation précoce de la résine en raison d'une réaction qui générerait l'aldéhyde à partir du composé. En effet, les réactifs de formules B et C agiraient comme des réactifs protecteurs temporaires permettant, selon l'hypothèse des inventeurs, la formation de chaque fonction aldéhyde dans des conditions réactionnelles prédéterminées et donc la formation de l'aldéhyde correspondant (en d'autres termes la régénération de l'aldéhyde de formule A). Les conditions réactionnelles prédéterminées dans lesquelles cette formation est possible dépendent de plusieurs paramètres tels que la pression, la température ou encore les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel. Ces conditions réactionnelles sont fonction des réactifs de formules B et C et sont facilement déterminables, voire connues de l'homme du métier. Par exemple, de telles conditions réactionnelles sont le chauffage de la composition de caoutchouc à une température supérieure ou égale à 80°C, de préférence à 100°C et plus préférentiellement à 120°C.

[020] Ainsi, en suivant cette hypothèse, on parlera dans ce qui suit indifféremment de résine ou de résine phénol-aldéhyde pour identifier la résine à base du polyphénol et du composé issu de la réaction des réactifs A avec B et/ou C.

[021] Les réactifs de formules B et C sont tels que la réaction entre le polyphénol aromatique et le composé permet la réticulation de la résine. De préférence, les réactifs de formules B et C sont tels que la réaction entre le polyphénol aromatique et le composé permet la réticulation de la résine dans les mêmes conditions réactionnelles, de préférence les mêmes conditions réactionnelles de température, qu'une résine phénol-aldéhyde à base du même polyphénol aromatique et de l'aldéhyde correspondant (c'est-à-dire l'aldéhyde de formule A). De façon classique, la température est supérieure ou égale à 120°C, de préférence supérieure ou égale à 140°C.

[022] De plus, les composés et les polyphénols aromatiques selon l'invention permettent également d'obtenir un maintien de la rigidité de la composition à des températures élevées, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C, En effet, la résine formée à partir du composé et du polyphénol aromatique présente une tenue à la température améliorée par rapport à une résine formée à partir de l'aldéhyde de formule A et du polyphénol aromatique. Cette tenue en température peut être déterminée en mesurant l'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps telle que décrite ci-dessus. Le polyphénol

aromatique et le composé permettent d'obtenir une valeur de couple extrêmement élevée démontrant un excellent maintien de rigidité avec l'augmentation de la température.

[023] Comme déjà expliqué ci-dessus, les inventeurs à l'origine de l'invention émettent l'hypothèse que le composé est un précurseur de l'aldéhyde de formule A. Comme déjà
5 expliqué ci-dessus, cela permet d'éviter une réticulation immédiate de la résine en raison d'une réaction qui générerait, en différé, la fonction aldéhyde à partir du composé. En effet, les réactifs de formules B et C agiraient comme des réactifs protecteurs temporaires permettant, selon l'hypothèse des inventeurs, la formation de chaque fonction aldéhyde dans des conditions réactionnelles prédéterminées (en d'autres termes la régénération de
10 l'aldéhyde de formule A). Le temps mis pour régénérer l'aldéhyde de formule A, même en étant très court, par exemple de l'ordre de la minute, permettrait une meilleure dispersion du composé et du polyphénol aromatique dans le mélange réactionnel ce qui permettrait d'obtenir une résine présentant une réticulation plus homogène et donc une meilleure tenue en température de la résine.

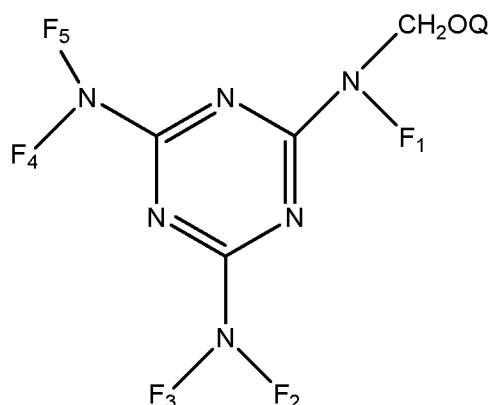
[024] Par l'expression « résine à base de », il faut bien entendu comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de la réaction entre les différents constituants de base utilisés pour la condensation finale de cette résine, de préférence uniquement le produit de la réaction entre les différents constituants de base utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou
20 avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases du procédé de fabrication de la composition, des composites ou du pneumatique, en particulier au cours d'une étape de cuisson. Ainsi les constituants de base sont les réactifs destinés à réagir ensemble lors de la condensation finale de la résine et ne sont pas des réactifs destinés à réagir ensemble pour former ces constituants de base.

[025] Conformément à l'invention, les constituants de base comprennent donc au moins un composé et au moins un polyphénol aromatique. Dans un mode de réalisation, les constituants de base peuvent comprendre d'autres constituants additionnels différents du composé et du polyphénol aromatique. Dans un autre mode de réalisation, les constituants de base sont constitués d'au moins un composé et d'au moins un polyphénol aromatique.

[026] De préférence, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexa-méthylènetétramine (HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure
35 d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N"-triméthyl/-N,N',N"-

triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène décrits dans ce

[027] Plus préférentiellement, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylènetétramine, l'hexaéthoxyméthylmélamine, l'hexaméthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, l'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxane et les oxyméthylmélamines N-substituées répondant à la formule générale:



dans laquelle Q représente un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone; F₁, F₂, F₃, F₄ et F₅ sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi le groupe constitué par un atome d'hydrogène, par un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, par le groupe -CH₂OQ et leurs produits de condensation. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

[028] Encore plus préférentiellement, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène.

[029] Par dépourvu de formaldéhyde ou dépourvu de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde ou du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés selon

l'invention dans les constituants de base est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.

[030] Par dépourvu de formaldéhyde et dépourvu de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde et du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés selon l'invention dans les constituants de base est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.

[031] Conformément à la désignation « polyphénol aromatique », le noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées est un noyau benzénique.

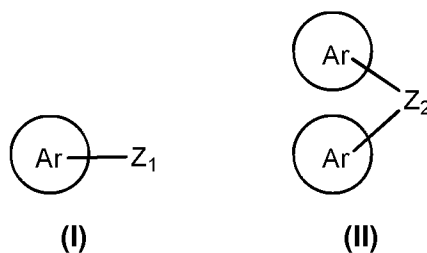
[032] Par "position méta l'un par rapport à l'autre", on entendra que les fonctions hydroxyles sont portées par des carbones du noyau aromatique séparés l'un de l'autre par un unique autre carbone du noyau aromatique.

[033] Par "en position ortho d'un groupe", on entendra la position occupée par le carbone du noyau aromatique immédiatement adjacent au carbone du noyau aromatique portant le groupe.

[034] La composition de caoutchouc comprend donc au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) résine renforçante réticulée, cette résine renforçante étant constituée par la résine; cette résine étant à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) composé et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyphénol aromatique, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

[035] L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc comprenant au moins une résine à base:

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :

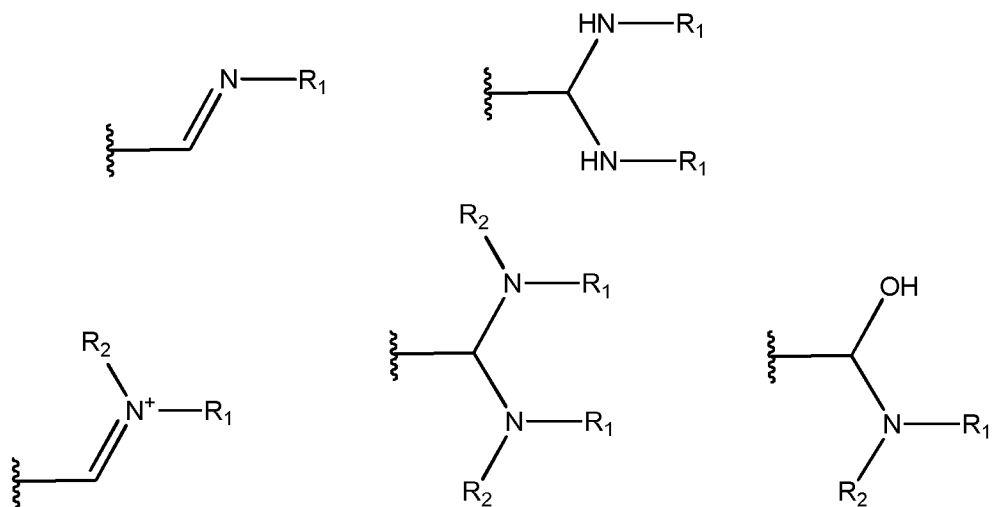


et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules

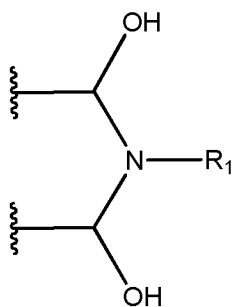
5

suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :

10



dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

15

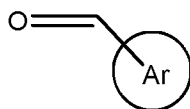
[036] A la différence de ce qui précède, on définit ici le composé par sa structure et pas par son procédé d'obtention. Les structures du composé qui joue le rôle de précurseur de l'aldéhyde sont celles des produits obtenus par réaction entre les réactifs de formules A et B et/ou C.

20

[037] L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc comprenant :

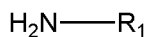
- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et

- au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

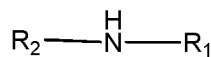


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

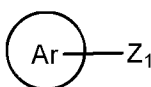
et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

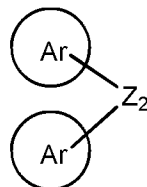
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[038] L'invention a également pour objet une composition de caoutchouc comprenant :

- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



(I)

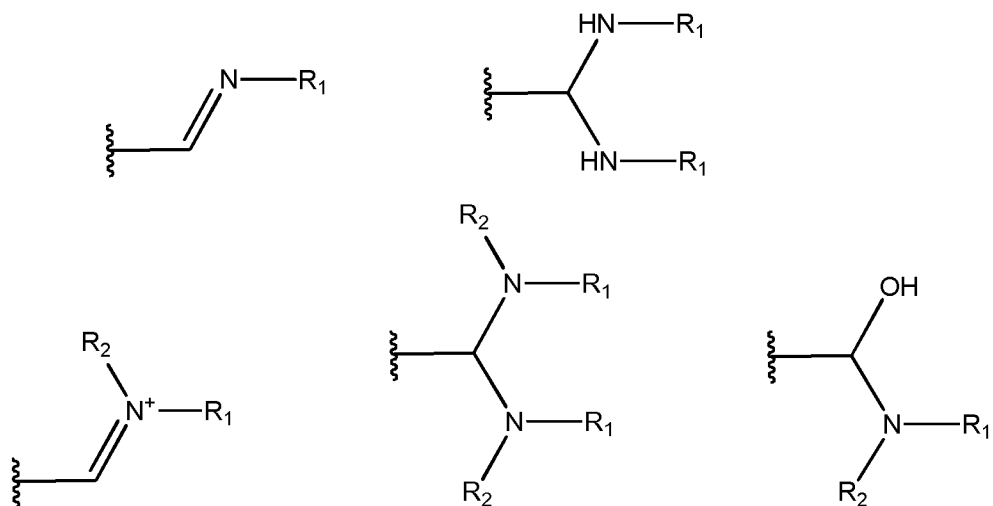


(II)

et les mélanges de ces composés,

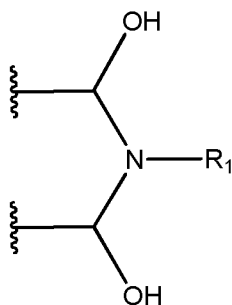
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z₂ représente un radical divalent de formule suivante :

5



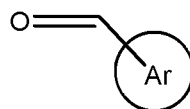
dans lesquelles chaque radical R₁, R₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

10

[039] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage :

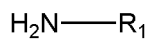
- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

15

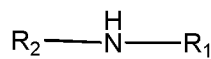


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

20

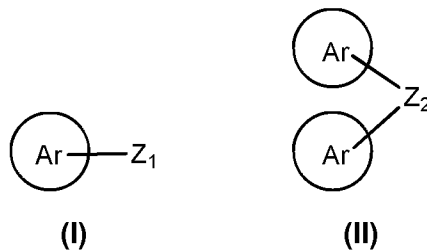
et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[040] De préférence, durant l'étape de mélangeage, on mélange également au moins un élastomère à la composition.

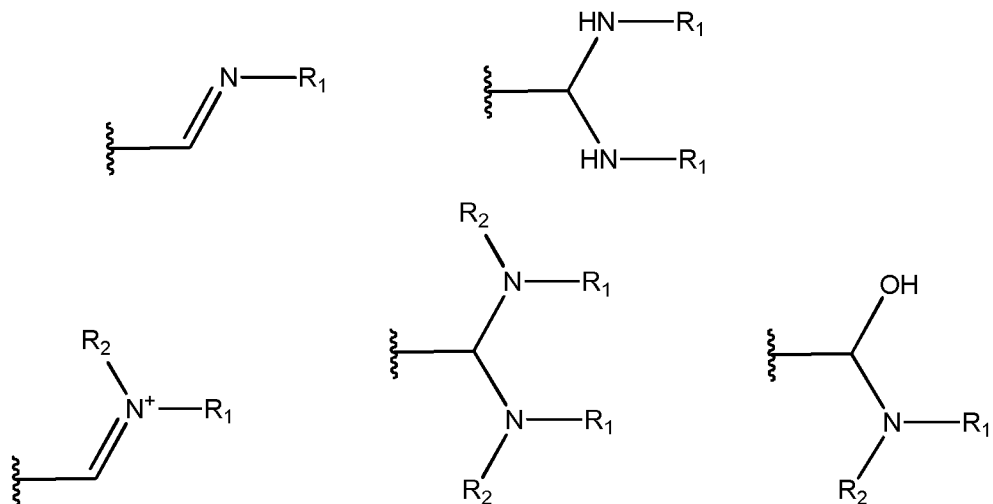
[041] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage :

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :

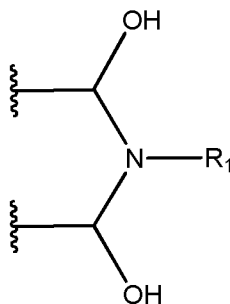


et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :



5

dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

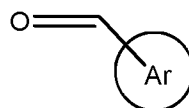
[042] De préférence, durant l'étape de mélangeage, on mélange également au moins un élastomère à la composition.

[043] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit, comprenant :

- une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage :

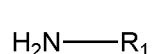
15 ○ d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et

20 ○ d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

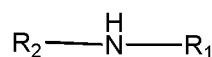


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

25

et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

30

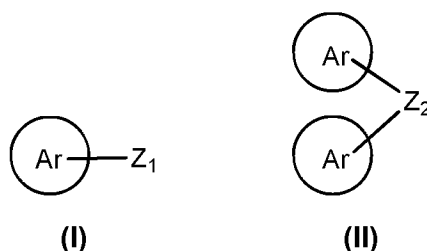
- puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,
 - puis, une étape de réticulation, par exemple par vulcanisation ou cuisson, de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule une résine à base du polyphénol aromatique et du composé.

5 **[044]** De préférence, durant l'étape de mélangeage, on mélange également au moins un élastomère à la composition.

[045] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit, comprenant :

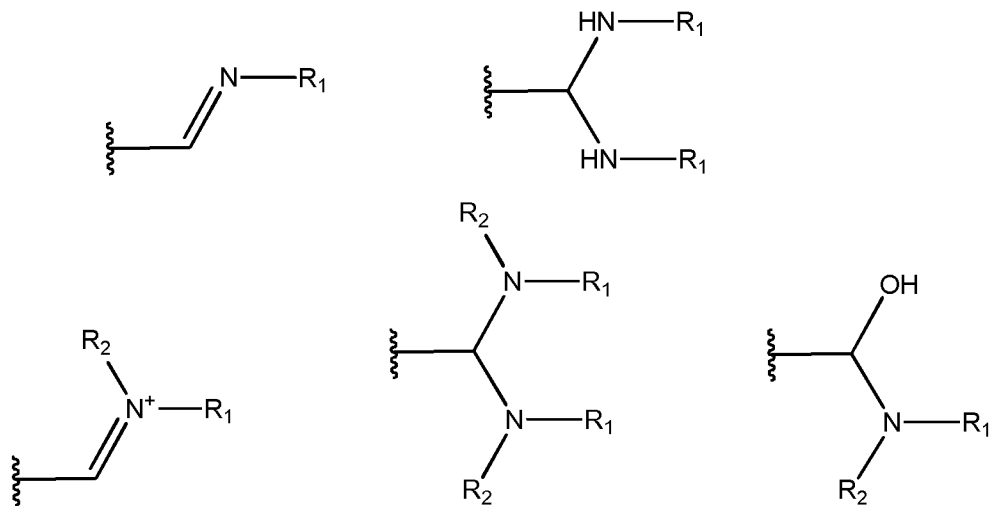
10 - une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage :

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- 15 ○ d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



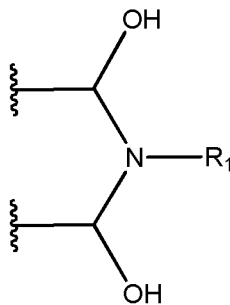
20 et les mélanges de ces composés, dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :

5



dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

10

- puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,
- puis, une étape de réticulation, par exemple par vulcanisation ou cuisson, de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule une résine à base du polyphénol aromatique et du composé.

15

[046] Comme expliqué précédemment, les inventeurs émettent l'hypothèse selon laquelle durant l'étape de réticulation de la composition de caoutchouc, on réalise, préalablement à la réticulation de la résine :

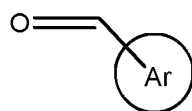
20

- une étape de formation de l'aldéhyde à partir du composé ou précurseur de l'aldéhyde par formation, sur le noyau aromatique Ar, d'au moins une fonction aldéhyde, et
- une étape de réticulation d'une résine phénol-aldéhyde à partir du polyphénol aromatique et de l'aldéhyde.

[047] Encore un autre objet de l'invention est une composition de caoutchouc susceptible d'être obtenue par un procédé tel que décrit ci-dessus.

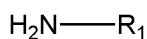
[048] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un composé issu de la réaction entre un

réactif de formule A :

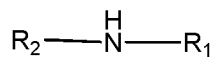


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



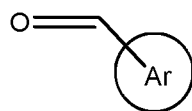
(C)

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

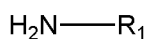
pour la fabrication d'une résine de renforcement d'une composition de caoutchouc, la résine de renforcement étant à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

[049] L'invention porte également sur l'utilisation d'un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

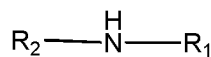


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

dans une composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé pour générer une phase retard lors de la réticulation de la résine.

[050] L'invention a aussi pour objet un composite de caoutchouc renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc telle que décrite ci-dessus.

[051] Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc telle que décrite ci-dessus ou un composite de caoutchouc tel que décrit ci-

dessus.

[052] Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant. Une composition de caoutchouc comprend donc une matrice d'élastomère ou de caoutchouc dans laquelle est dispersé au moins l'autre composant. Une composition de caoutchouc est dans un état plastique à l'état cru (non-réticulé) et dans un état élastique à l'état cuit (réticulé) mais en aucun cas dans un état liquide. Une composition de caoutchouc ne doit pas être confondue avec un latex d'élastomère qui est une composition dans un état liquide comprenant un solvant liquide, généralement de l'eau, et au moins un élastomère ou un caoutchouc dispersé dans le solvant liquide de façon à former une émulsion. Ainsi, la composition de caoutchouc n'est pas une composition adhésive aqueuse.

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

[054] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de la borne « a » jusqu'à la borne « b » c'est-à-dire incluant les bornes strictes « a » et « b ».

[055] Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés 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.

[056] Produit de réaction entre les réactifs A et B et/ou C - Composé de la composition de caoutchouc

[057] Conformément à l'invention, la composition comprend un ou plusieurs composé(s) de formule I et/ou II obtenus par la réaction entre les réactifs de formule A et B et/ou C.

[058] L'aldéhyde généré à partir du composé est très avantageux. En effet, les Demandereses ont découvert lors de leurs recherches qu'un tel aldéhyde présentant un noyau aromatique portant une fonction aldéhyde permet d'éviter la production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques. En effet, la combinaison de résine phénolique classiquement utilisée en tant qu'accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène dans l'état de la technique, produit du formaldéhyde au cours de la réticulation de la composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de

caoutchouc en raison de l'impact environnemental de ces composés et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la réglementation européenne, sur ce type de composé.

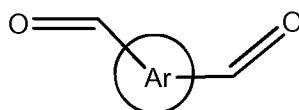
[059] Dans un mode de réalisation, Ar est un noyau aromatique à six chaînons.

[060] Par "chaînon" d'un noyau, on entendra un atome constitutif du squelette du noyau. Ainsi, par exemple, un noyau benzénique comprend six chaînons, chaque chaînon étant constitué par un atome de carbone. Ainsi le noyau aromatique Ar comprend, en tant que chaînon, des atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, en particulier des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, éventuellement oxydés sous forme de N-oxyde ou de S-oxyde.

[061] Dans une première variante de ce mode de réalisation de noyau aromatique à six chaînons, le reste du noyau aromatique Ar est non substitué. En d'autres termes, le noyau aromatique porte un seul et unique groupe constitué de la fonction $-CHO$. Par exemple, dans cette première variante, lorsque le noyau aromatique à six chaînons est un noyau benzénique, l'aldéhyde généré à partir du composé est le benzaldéhyde.

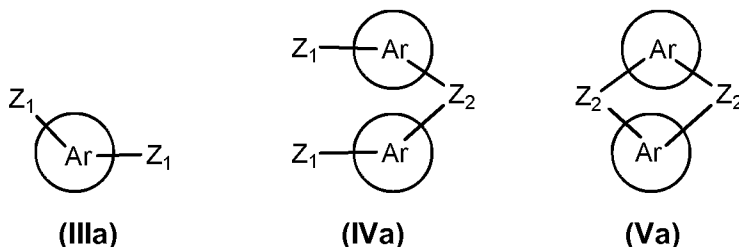
[062] Dans une deuxième variante de ce mode de réalisation de noyau aromatique à six chaînons, le noyau aromatique Ar est di-substitué.

[063] De préférence, dans certains modes de réalisation de cette deuxième variante, le réactif A présente, par exemple, la formule Aa suivante:



(Aa)

[064] Un tel réactif préférentiel de formule **Aa** permet d'obtenir les composés de formules suivantes :



[065] Le composé est donc préférentiellement choisi dans le groupe constitué par ces composés de formules **IIIa**, **IVa**, **Va** et leurs mélanges.

[066] Avantageusement, les deux substituants du noyau aromatique Ar sont en position para l'un par rapport à l'autre. Par "position para l'une par rapport à l'autre", on entendra que les fonctions visées sont à l'opposées l'une de l'autre, c'est-à-dire en positions 1 et 4 du

noyau aromatique à 6 chaînons. De façon analogue, "la position para" par rapport à une fonction est une position opposée à la fonction sur le noyau aromatique à 6 chaînons portant la fonction.

[067] Préférentiellement, Ar est un noyau aromatique benzénique.

5 [068] Dans un autre mode de réalisation, Ar est un noyau aromatique à cinq chaînons.

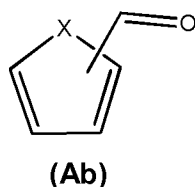
[069] De façon analogue à la définition donnée ci-dessus, par "chaînon" d'un noyau, on entendra un atome constitutif du squelette du noyau. Ainsi, par exemple, un noyau furanique comprend cinq chaînons, quatre chaînons étant chacun constitué par un atome de carbone et le chaînon restant étant constitué par un atome d'oxygène. Ainsi le noyau aromatique Ar

10 comprend, en tant que chaînon, des atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, en particulier des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, éventuellement oxydé sous forme de N-oxyde ou de S-oxyde.

[070] Dans une première variante de ce mode de réalisation de noyau aromatique à cinq chaînons, le reste du noyau aromatique Ar est non substitué. En d'autres termes, le noyau

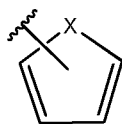
15 aromatique porte un seul et unique groupe constitué de la fonction –CHO.

[071] De préférence, dans cette première variante, le réactif de formule **A** présente la formule suivante :



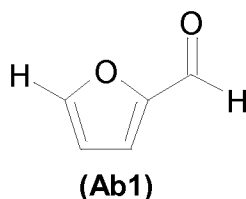
20 dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

[072] Dans cette première variante, le noyau aromatique Ar présente donc la formule suivante :



dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

25 [073] Dans une variante du réactif de formule **A**, le réactif de formule A ou aldéhyde utilisé est alors le furfuraldéhyde de formule **Ab1**:



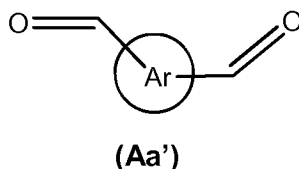
[074] Dans un autre mode de réalisation, X comprend N. Avantagusement, X représente NH ou NR₄ avec R₄ représentant un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux

monovalents alkylène, arylène arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène et alcénylène.

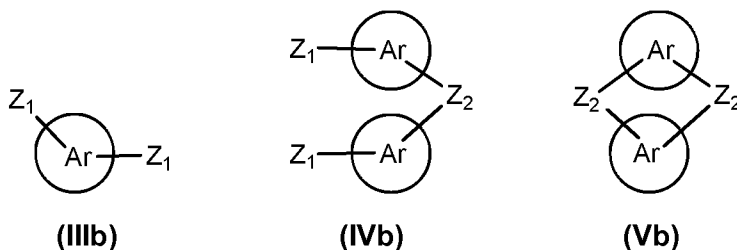
[075] Dans un autre mode de réalisation, X comprend S. Avantageusement, X représente S, SR_5 , SR_5R_5' , $S=O$ ou $O=S=O$ avec R_5 , R_5' représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux monovalents alkylène, arylène arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène et alcénylène.

[076] Dans une deuxième variante de ce mode de réalisation de noyau aromatique à cinq chaînons, le reste du noyau aromatique Ar est di-substitué.

[077] De préférence, dans certains modes de réalisation de cette deuxième variante, le réactif A présente, par exemple, la formule Aa' suivante :

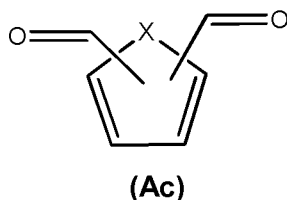


[078] Un tel réactif préférentiel de formule **Aa'** permet d'obtenir les composés de formules suivantes :



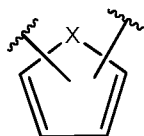
[079] Le composé est donc préférentiellement choisi dans le groupe constitué par ces composés de formules **IIIb**, **IVb**, **Vb** et leurs mélanges.

[080] De préférence, dans cette deuxième variante, le réactif de formule **A** présente la formule **Ac** suivante:



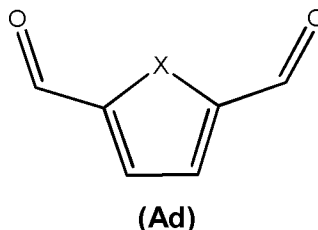
dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

[081] Dans cette deuxième variante, le noyau aromatique Ar présente donc préférentiellement la formule suivante :



dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

[082] Encore plus préférentiellement, le réactif de formule **A** présente la formule **Ad** suivante:



5 dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

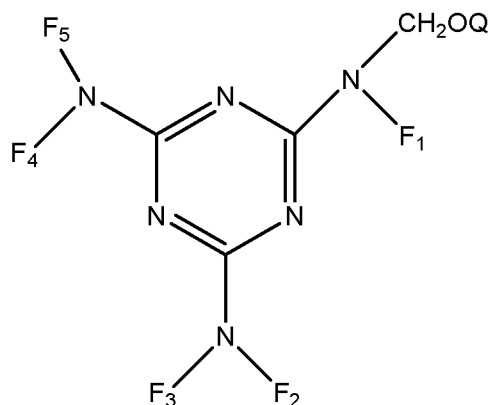
[083] Dans cette deuxième variante, les deux substituants du noyau aromatique Ar sont donc encore plus préférentiellement en position 2 et 5 l'un par rapport à l'autre.

[084] Lorsque X représente O, le réactif de formule Ad est le 2,5-furanedicarboxaldéhyde.

10 [085] Ainsi, plus préférentiellement, le réactif de formule **A** est choisi dans le groupe constitué par le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces réactifs.

[086] De préférence, la composition est dépourvue de formaldéhyde et/ou dépourvue de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexa-méthylènetétramine (HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères
15 d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-triméthyl/-N,N',N''-triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine. Plus
20 avantageusement, la composition est dépourvue de formaldéhyde et dépourvue des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

[087] Plus préférentiellement, la composition est dépourvue de formaldéhyde et/ou dépourvue de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylènetétramine, l'hexaéthoxyméthylmélamine, l'hexaméthoxyméthylmélamine, le
25 chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, l'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne et les oxyméthylmélatamines N-substituées répondant à la formule générale:



dans laquelle Q représente un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone; F₁, F₂, F₃, F₄ et F₅ sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi le groupe constitué par un atome d'hydrogène, par un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, par le groupe -CH₂OQ et leurs produits de condensation. Plus avantageusement, la composition est dépourvue de formaldéhyde et dépourvue des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

[088] Encore plus préférentiellement, la composition est dépourvue de formaldéhyde et/ou dépourvue de donneur de méthylène. Plus avantageusement, la composition est dépourvue de formaldéhyde et dépourvue des donneurs de méthylène.

[089] Par dépourvue de formaldéhyde ou dépourvue de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde ou du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés selon l'invention dans la composition est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.

[090] Par dépourvue de formaldéhyde et dépourvue de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde et du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés selon l'invention dans la composition est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.

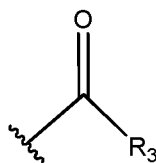
[091] Dans un mode de réalisation, le radical R₁ représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, AL-NH₂ avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH₂ avec AR représentant un radical monovalent aryl, AL-NR₂H avec AL représentant un radical monovalent alkyl et AR-NR₂H avec AR représentant un radical monovalent aryl. Dans ce mode de réalisation, le réactif **B** peut donc être une amine primaire (radicaux alkyl et aryl), une diamine primaire (radicaux AL-NH₂, AR-NH₂) ou une diamine comprenant une fonction amine primaire et une fonction amine secondaire. Dans ce mode de réalisation, le réactif **C** peut donc être une amine secondaire (radicaux alkyl et

aryl), une diamine secondaire (radicaux AL-NR₂H et AR-NR₂H) ou une diamine comprenant une fonction amine primaire et une fonction amine secondaire.

[092] De préférence, le radical R₁ représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux AL-NH₂ avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH₂ avec AR représentant un radical monovalent aryl, AL-NR₂H avec AL représentant un radical monovalent alkyl et AR-NR₂H avec AR représentant un radical monovalent aryl. L'utilisation d'une diamine primaire ou secondaire permet, lors de la régénération de l'aldéhyde à partir du composé, de générer une diamine dans la composition de caoutchouc qui peut être utilisée en tant que molécule réactive vis-à-vis d'autres molécules présentes dans la composition, par exemple vis-à-vis des molécules impliquées dans la réaction de vulcanisation afin d'accélérer le démarrage de la vulcanisation.

[093] Plus préférentiellement, le radical monovalent alkyl AL est un radical alkyl linéaire comprenant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 15, de préférence de 2 à 12 et plus préférentiellement de 2 à 8.

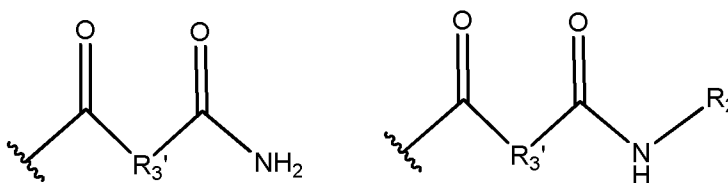
[094] Dans un autre mode de réalisation, le radical R₁ présente la formule suivante :



dans laquelle R₃ représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[095] Dans une première variante, R₃ représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkylène et arylène. Dans cette variante, le réactif **B** ou **C** peut donc être un amide primaire (réactif **B**) ou secondaire (réactif **C**).

[096] Dans une deuxième variante, le radical R₁ est choisi dans le groupe constitué par les radicaux de formules suivantes :



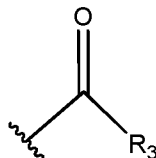
dans laquelle R₃' représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène.

[097] Plus préférentiellement, le radical divalent alkylène R₃' est un radical alkylène linéaire comprenant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 15, de préférence de 2 à 12 et

plus préférentiellement de 2 à 8.

[098] Dans cette variante, le réactif **B** ou **C** peut donc être un di-amide primaire (réactif **B**) ou secondaire (réactif **C**) ou un diamide comprenant un amide primaire et un amide secondaire.

5 **[099]** Dans encore un autre mode de réalisation, le radical R_1 présente la formule suivante :



dans laquelle R_3 représente NH_2 .

[0100] Dans cet autre mode de réalisation, le réactif **B** est l'urée.

10 **[0101]** Avantageusement, le radical R_2 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et alcényl.

[0102] Avantageusement, chaque radical R_1 , R_2 est dépourvu de fonction réactive vis-à-vis d'un polyphénol aromatique. Par fonction réactive, on entend ici une fonction qui réagirait dans des conditions réactionnelles nécessaires à la régénération de l'aldéhyde de formule A et dans des conditions réactionnelles nécessaires à la réticulation de la résine. Très
15 préférentiellement, chaque radical R_1 , R_2 est donc, par exemple, dépourvu de fonction aldéhyde et hydroxyméthyle.

[0103] Polyphénol aromatique de la composition de caoutchouc

20 **[0104]** Conformément à l'invention le polyphénol aromatique peut être une molécule simple comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, au moins un de ces noyaux aromatiques, voire chaque noyau aromatique étant porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées. Une telle molécule simple ne comprend pas de
25 motif répétitif.

[0105] Conformément à l'invention, le polyphénol aromatique peut être, dans un autre mode de réalisation, une résine pré-condensée à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique, comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux
30 positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ; et
- d'au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins une fonction aldéhyde, par exemple un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique mais alternativement un

aldéhyde non aromatique, par exemple le formaldéhyde et/ou au moins un composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique.

[0106] Une telle résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique est conforme à l'invention et comprend, contrairement à la molécule simple décrite ci-dessus, un motif répétitif. En l'espèce, le motif répétitif comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[0107] Dans un autre mode de réalisation, le polyphénol aromatique est un mélange d'un polyphénol aromatique formant une molécule simple et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

[0108] Dans les modes de réalisation particuliers qui suivent, on décrit le ou les noyaux aromatiques du polyphénol aromatique. Par souci de clarté, on y décrit le « polyphénol aromatique » sous sa forme de molécule simple. Ce polyphénol aromatique pourra ensuite être condensé et définira en partie le motif répétitif. Les caractéristiques de la résine pré-condensée sont décrites plus en détail par la suite.

[0109] Dans un mode de réalisation préféré, le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

[0110] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle du polyphénol aromatique sont non substituées. On entend par là que les deux atomes de carbone situés de part et d'autre (en position ortho) de l'atome de carbone porteur du groupe –O-H sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0111] Encore plus préférentiellement, le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué. On entend par là que les autres atomes de carbone du reste du noyau aromatique (ceux autres que les atomes de carbone porteurs des groupes –O-H) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0112] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

[0113] Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

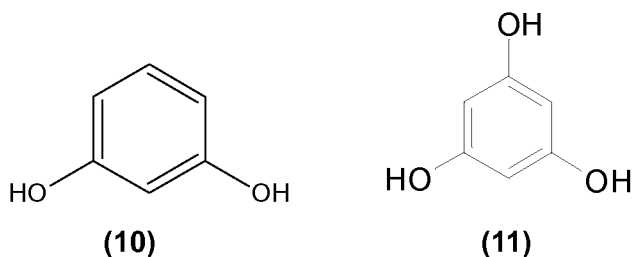
[0114] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

[0115] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

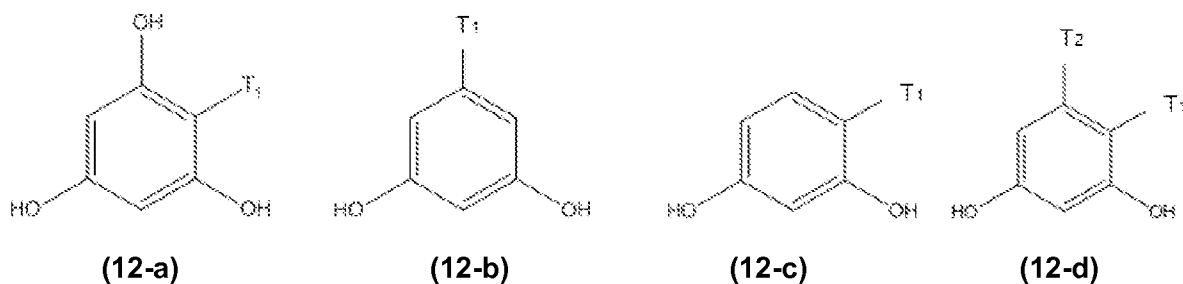
[0116] Encore plus préférentiellement, le reste de chacun des noyaux aromatiques est non substitué. On entend par là que les autres atomes de carbone du reste de chaque noyau aromatique (ceux autres que les atomes de carbone porteurs des fonctions hydroxyle ou porteurs du groupe liant entre eux les noyaux aromatiques) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0117] Avantageusement, chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

[0118] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, de formules respectives **10** et **11** :

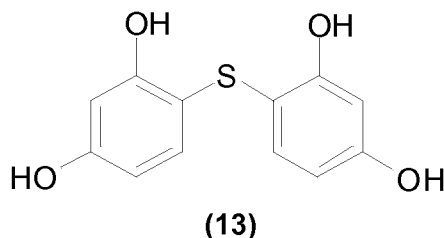


[0119] A titres d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :

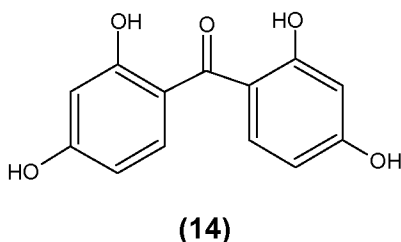


dans lesquelles les symboles T_1 , T_2 , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol aromatique.

[0120] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, ayant la formule suivante :



[0121] Un autre exemple de polyphénol aromatique est la 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone, de formule suivante :



[0122] On note que chaque composé **13** et **14** est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules **12-c**) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre.

[0123] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule **12-b**, les deux positions ortho de chaque groupe -O-H d'au moins un noyau aromatique sont non substituées. Dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant plusieurs noyaux aromatiques conformes à la formule **12-b**, les deux positions ortho de chaque groupe -O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0124] Avantagusement, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, et les mélanges de ces composés, de préférence le polyphénol aromatique est le le phloroglucinol.

[0125] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol **10**, le phloroglucinol **11**, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide **13**, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone **14** et les mélanges de ces polyphénols aromatiques. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol **11**.

[0126] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend une résine pré-condensée à base du polyphénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.

[0127] Cette résine pré-condensée est avantagusement à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique tel que défini précédemment, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, et leurs mélanges ; et

- 5 - d'au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique.

[0128] Le composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou le composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique peut être un composé de formule A tel que défini précédemment, un composé de formule $\text{Ar}-(\text{CHO})_2$, où Ar est tel que défini précédemment pour le composé de formule A, ou tout autre aldéhyde. Avantageusement, ledit composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou ledit composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique est choisi dans le groupe constitué par un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, le formaldéhyde, le benzaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Très avantageusement, lorsque le composé est un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, ce composé est choisi dans le groupe constitué par le 5-(hydroxyméthyl)-furfural, le 2,5-di(hydroxyméthyle)furane et les mélanges de ces composés.

[0129] Ainsi, dans la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, le motif répétitif répond aux caractéristiques du polyphénol aromatique définies précédemment à l'exception qu'au moins un des atomes de carbone du noyau aromatique, qui était non substitué, est relié à un autre motif.

[0130] Quel que soit le composé autre que le polyphénol aromatique à la base de la résine pré-condensée, cette résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre. En effet, même dans le cas où la résine pré-condensée est à base d'un polyphénol aromatique tel que décrit précédemment et de formaldéhyde, le formaldéhyde ayant déjà réagi avec le polyphénol aromatique, la résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre

susceptible de pouvoir réagir avec le polyphénol aromatique conforme à l'invention dans une étape ultérieure.

[0131] Le polyphénol aromatique peut également comprendre un mélange d'une molécule libre de polyphénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, telle que décrite précédemment. En particulier, le polyphénol aromatique peut également comprendre un mélange de phloroglucinol et d'une résine pré-condensée à base de phloroglucinol.

[0132] Compositions de caoutchouc selon l'invention

[0133] En fonction de l'utilisation de la composition, on utilisera une quantité de composé allant de 0,1 à 25 pce. De même, on utilisera une quantité de dérivé de polyphénol aromatique allant de 0,1 à 25 pce.

[0134] Selon l'utilisation que l'on fait de la composition, la composition de caoutchouc présente, à l'état cuit, un module sécant à 10% d'allongement MA10 mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C) supérieur ou égal à 10 MPa, de préférence à 20 MPa, préférentiellement à 30 MPa, plus préférentiellement à 40 MPa et encore plus préférentiellement à 60 MPa.

[0135] De préférence, la composition de caoutchouc comprend un élastomère diénique.

[0136] 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).

[0137] De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition de caoutchouc est choisi dans le groupe 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.

[0138] Les compositions de caoutchouc 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.

[0139] De préférence, la composition de caoutchouc comprend une charge renforçante.

[0140] 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 carbone et de silice.

[0141] 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).

[0142] Dans le cas d'une utilisation de noirs de carbone avec un élastomère isoprénique, les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0143] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.

[0144] 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 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.

[0145] 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 et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

[0146] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). 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. 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.

[0147] Enfin, 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, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyle, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

[0148] De préférence, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 5 à 120 pce, plus préférentiellement de 5 à 100 pce et encore plus préférentiellement de 5 à 90 pce.

[0149] Le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire. 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.

[0150] Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition de caoutchouc, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce, préférentiellement de 0 à 50 pce, en particulier également de 5 à 70 pce, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 50 pce, particulièrement de 5 à 40 pce.

[0151] De préférence, la composition de caoutchouc comprend des additifs divers.

[0152] Les compositions de caoutchouc 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 cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue ou bien encore des promoteurs d'adhésion.

[0153] De préférence, la composition de caoutchouc comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation.

[0154] Le système de vulcanisation, comprend un agent donneur de soufre, par exemple du soufre.

[0155] De préférence, le système de vulcanisation comprend des activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.

[0156] De préférence, le système de vulcanisation comprend un accélérateur de vulcanisation et/ou un retardateur de vulcanisation.

5 [0157] Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 10 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,5 à 8,0 pce. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 15 pce. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 et
10 12 pce.

[0158] Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique,
15 dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc.

[0159] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazole ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurame, et de type dithiocarbamate de zinc. Ces accélérateurs
20 sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le 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"), dibenzylidithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les
25 mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

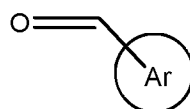
[0160] Dans un mode de réalisation, la composition de caoutchouc se trouve à l'état cuit, c'est-à-dire vulcanisée. Dans d'autres modes de réalisation, la composition se trouve à l'état cru, c'est-à-dire non vulcanisée, la résine réticulée ayant été ajoutée ultérieurement à la
30 composition non vulcanisée.

[0161] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend un résidu obtenu à partir du radical Z_1 et/ou Z_2 . Préalablement à la réticulation de la résine, et comme supposé par les inventeurs à l'origine de l'invention, après formation de la fonction aldéhyde, chaque radical Z_1 et/ou Z_2 peut permettre d'obtenir un résidu généré in-situ. Certains résidus restent
35 définitivement dans la composition et, le cas échéant, peuvent être utilisés pour certaines de leurs propriétés.

[0162] Dans d'autres modes de réalisation, le résidu généré ne reste que temporairement dans la composition soit parce qu'il en sort spontanément dans les conditions de fabrication de la composition, par exemple sous la forme de gaz, notamment dans le cas où le résidu est volatil, soit parce qu'on met en œuvre une étape optionnelle d'extraction de ce résidu dans le procédé de fabrication de la composition.

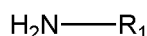
[0163] Dans un mode de réalisation, la résine n'ayant pas encore réticulé, la composition de caoutchouc comprend :

- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

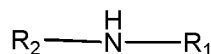


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)

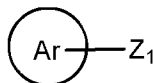


(C)

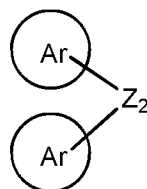
et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[0164] Dans ce mode de réalisation, le composé issu de la réaction entre les réactifs **A** et **B** et/ou **C** est choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



(I)

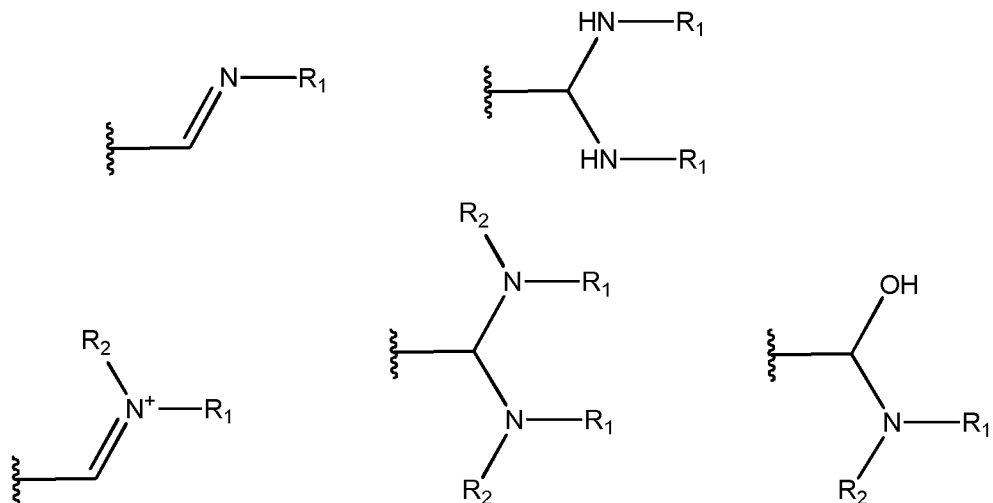


(II)

et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

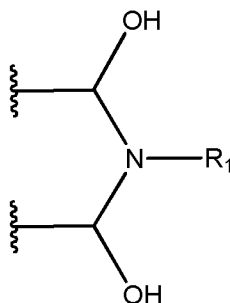
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,

- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



5

- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :



10

dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[0165] De préférence, dans ce mode de réalisation, la composition est à l'état cru, c'est-à-dire non vulcanisée.

15 **[0166]** De préférence, la composition de caoutchouc peut être utilisée dans le pneumatique sous la forme d'une couche. Par couche, on entend tout élément tridimensionnel, de forme et d'épaisseur quelconques, notamment en feuille, bande ou autre élément de section droite quelconque, par exemple rectangulaire ou triangulaire.

20 **[0167]** Bien entendu, toutes les caractéristiques relatives au polyphénol aromatique et au composé de la composition comprenant la résine s'appliquent également à la composition comprenant le polyphénol aromatique et le composé non réticulés à l'état de résine.

[0168] Composite de caoutchouc selon l'invention

[0169] Le composite de caoutchouc est renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc selon l'invention.

[0170] Ce composite de caoutchouc peut être préparé selon un procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- au cours d'une première étape, combiner au moins un élément de renfort avec une composition de caoutchouc (ou élastomère, les deux termes sont synonymes) pour former un composite de caoutchouc renforcé de l'élément de renfort;
- puis, au cours d'une deuxième étape, réticuler par cuisson, par exemple par vulcanisation, de préférence sous pression, le composite ainsi formé.

[0171] Parmi les éléments de renforts, on pourra citer les éléments de renfort textiles, métalliques ou hybrides textile-métal.

[0172] Par textile, on entend, de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par exemple, sans que les exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

[0173] Ce matériau textile peut consister en un fil ou fibre ou également en un tissu réalisé à partir de fils ou fibres, par exemple d'un tissu tramé avec fils de chaîne et fils de trame, ou encore d'un tissu croisé avec fils croisés.

[0174] De préférence, ce matériau textile de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les monofilaments (ou fils unitaires), les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels fils ou fibres, et les mélanges de tels matériaux. Il s'agit plus particulièrement d'un monofilament, d'une fibre multifilamentaire ou d'un retors.

[0175] Par fil ou fibre, on entend de manière générale tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. La plus grande dimension de sa section transversale est préférentiellement inférieure à 5 mm, plus préférentiellement inférieure à 3 mm.

[0176] Ce fil ou cette fibre peut prendre toute forme connue, il peut s'agir par exemple d'un monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 μm), d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 μm), d'un retors ou câblé textile formé de plusieurs fibres ou monofilaments textiles retordus ou câblés ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils ou fibres tels que par exemple une bande

ou bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câblés regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

[0177] Les matériaux textiles peuvent être en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

5 **[0178]** A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

[0179] L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, du type thermoplastique comme non thermoplastique.

[0180] A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastique, on citera par exemple l'aramide (polyamide aromatique) et la cellulose, naturelle comme artificielle,
10 telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

[0181] A titre d'exemples de matières polymériques du type thermoplastiques, on citera préférentiellement les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN
15 (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

[0182] Par métallique, on entend par définition un ou des éléments filaires constitués majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. De préférence, le matériau métallique est l'acier,
20 plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone comprenant avantageusement entre 0,4% et 1,2% en masse de carbone.

[0183] L'élément de renfort métallique peut être un monofilament, un câble comprenant plusieurs monofilaments métalliques ou un câble multi-torons comprenant plusieurs câbles alors appelés torons.

25 **[0184]** Dans le cas préféré où l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments métalliques ou plusieurs torons, les monofilaments métalliques ou les torons sont assemblés par retordage ou par câblage. On rappelle qu'il existe deux techniques possibles d'assemblage:

– soit par retordage : les monofilaments métalliques ou les torons subissent à la fois
30 une torsion collective et une torsion individuelle autour de leur propre axe, ce qui génère un couple de détorsion sur chacun des monofilaments ou torons ;

– soit par câblage: les monofilaments métalliques ou les torons ne subissent qu'une torsion collective et ne subissent pas de torsion individuelle autour de leur propre axe.

[0185] De façon optionnelle, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments et est
35 du type gommé in situ, c'est-à-dire que l'élément de renfort est gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même par une gomme de remplissage. De tels éléments filaires

métalliques sont connus de l'homme du métier. La composition de la gomme de remplissage peut être identique ou non à la composition de caoutchouc dans laquelle l'élément de renfort est noyé.

5 **[0186] Pneumatique selon l'invention**

[0187] De tels pneumatiques sont par exemple ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques),
10 véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0188] A titre d'exemple, la figure 1 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention pour véhicule du type poids lourd.

15 **[0189]** Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple
20 disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits "radiaux", par exemple métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel
25 médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

[0190] Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou son armature de carcasse 7 comporte une composition de caoutchouc ou un composite selon l'invention. Bien entendu, l'invention concerne les objets
30 précédemment décrits, à savoir le composite en caoutchouc et le pneumatique, tant à l'état cru (avant cuisson ou vulcanisation) qu'à l'état cuit (après cuisson ou vulcanisation).

[0191] Procédé de fabrication du composé selon l'invention

[0192] La réaction entre le réactif de formule A et le réactif de formule B et/ou C est réalisée
35 dans un solvant polaire. De préférence, le solvant est choisi dans le groupe constitué par le tétrahydrofurane, l'éther et l'eau et plus préférentiellement le solvant est l'eau. L'eau est

particulièrement avantageuse car d'une part, elle est non-réactive vis-à-vis des réactifs A, B et C et permet de solubiliser ces réactifs et, d'autre part, permet d'extraire facilement le composé selon l'invention qui n'y est pas ou très peu soluble. En outre, en réalisant la réaction dans l'eau dans laquelle le composé n'est pas ou très peu soluble, il y précipite et ne peut donc être hydrolysé pour redonner les réactifs A, B et/ou C de départ.

[0193] Dans un mode de réalisation, on réalise la réaction avec un excès molaire de réactif B et/ou C par rapport au réactif A. Par excès molaire, on entend qu'une fois la réaction réalisée, il reste au moins 10% de la quantité molaire initiale du réactif B et/ou C dans le milieu réactionnel.

[0194] Dans un mode de réalisation dans lequel le composé précipite dans le milieu réactionnel, afin de laver le composé, on lave le composé avec de l'eau, de préférence avec de l'eau présentant une température supérieure à la température ambiante. On utilisera une température suffisamment élevée pour favoriser la solubilisation de l'excès éventuel du réactif B et/ou C et des autres impuretés, par exemple à une température supérieure à 50°C.

[0195] Procédé de fabrication de la composition selon l'invention

[0196] Le procédé de fabrication décrit précédemment et ci-après permet de fabriquer la composition selon l'invention.

[0197] La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") 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 (phase dite "productive") jusqu'à une 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 système de réticulation.

[0198] Dans un mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation, le polyphénol aromatique et le composé;
- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

[0199] A titre d'exemple, la 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 renforçante,...), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation, du polyphénol aromatique et du composé. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

[0200] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation, le composé et le polyphénol aromatique. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0201] La composition ainsi obtenue à l'état cru peut ensuite être mise en forme, par exemple calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

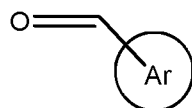
[0202] Puis, après une éventuelle étape d'assemblage entre elles de plusieurs compositions mises en forme de nappes ou de bandes sous la forme d'un composite ou d'une ébauche crue de pneumatique, on procède à une étape de réticulation, par exemple une étape de réticulation de la composition, du composite ou de l'ébauche durant laquelle on réticule la résine à base du polyphénol aromatique et du composé. On réalise l'étape de réticulation, ici de vulcanisation, à une température supérieure ou égale à 120°C, de préférence supérieure ou égale à 140°C. On obtient la composition à l'état cuit.

[0203] Dans un autre mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, le polyphénol aromatique et le composé, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation;
- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

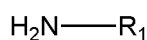
[0204] Utilisation des composés

[0205] Dans un mode de réalisation particulier, l'utilisation du composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

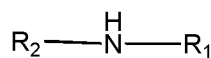


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

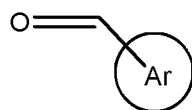
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- le radical R_1 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, AL-NH_2 avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH_2 avec AR représentant un radical monovalent aryl, $\text{AL-NR}_2\text{H}$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl et $\text{AR-NR}_2\text{H}$ avec AR représentant un radical monovalent aryl,
- le radical R_2 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué ;

permet la fabrication d'une résine de renforcement d'une composition de caoutchouc, la résine de renforcement étant à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

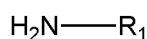
[0206] Dans un autre mode de réalisation indépendant ou en combinaison avec le mode de réalisation précédent, l'utilisation du composé issu de la réaction entre un réactif de formule

A :

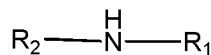


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

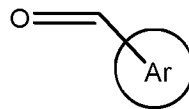
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- le radical R_1 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, AL-NH_2 avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH_2 avec AR représentant un radical monovalent aryl, $\text{AL-NR}_2\text{H}$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl et $\text{AR-NR}_2\text{H}$ avec AR représentant un radical monovalent aryl,

- le radical R_2 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué ;

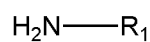
permet, dans une composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé, de générer une phase retard lors de la réticulation de la résine.

[0207] Dans encore un autre mode de réalisation, l'utilisation du composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

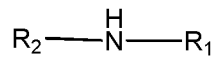


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



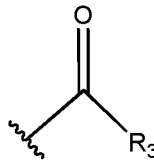
(B)



(C)

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- le radical R_1 présente la formule suivante :

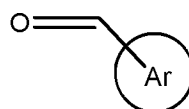


dans laquelle R_3 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué ou NH_2 ,

- le radical R_2 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué

permet la fabrication d'une résine de renforcement d'une composition de caoutchouc, la résine de renforcement étant à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé..

[0208] Dans un autre mode de réalisation indépendant ou en combinaison avec le mode de réalisation précédent, l'utilisation du composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :



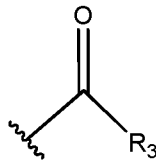
(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- le radical R_1 présente la formule suivante :



dans laquelle R_3 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué ou NH_2 ,

- le radical R_2 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué

permet, dans une composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé, de générer une phase retard lors de la réticulation de la résine.

[0209] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

[0210] Exemples de réalisation de l'invention et essais comparatifs

[0211] Ces essais démontrent que :

- la rigidité de la composition de caoutchouc est largement augmentée par rapport à une composition de caoutchouc dépourvue de résine renforçante ;
- la rigidité de la composition de caoutchouc selon l'invention est maintenue aux températures élevées, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C .
- il existe une phase retard lors de la réticulation de la résine de la composition selon l'invention permettant d'éviter la réticulation précoce de la résine par rapport à une résine phénol-aldéhyde réticulée directement à partir du polyphénol aromatique et de l'aldéhyde correspondant (l'aldéhyde de formule A);
- la résine de la composition utilisant le composé est dépourvue de formaldéhyde et n'en génère pas lors de sa formation.

[0212] Pour cela, plusieurs compositions de caoutchouc, notées ci-après T0, T1 et I1 à I3 ont été préparées comme indiqué précédemment et sont rassemblées dans le tableau 1 annexé ci-après.

[0213] Toutes les compositions T0, T1 et I1 à I3 ont une partie commune dans leurs

formulations (exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère): 100 pce de caoutchouc naturel, 75 pce de noir de carbone N326, 1,5 pce de N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1,5 pce d'acide stéarique, 5 pce de ZnO, 1 pce de N-tertiarybutyl-2-benzothiazole sulfamide et 7 pce de soufre insoluble 20H.

5 **[0214]** La composition T0 ne comprend aucune résine renforçante ajoutée à cette partie commune.

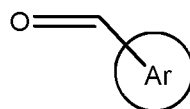
[0215] En plus de la partie commune, la composition T1 comprend une résine phénol-aldéhyde à base de phloroglucinol et de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde. La composition T1 comprend 14 pce de phloroglucinol et 14 pce de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

10 **[0216]** En plus de la partie commune, chaque composition I1 à I3 comprend un polyphénol aromatique et un composé formant un précurseur d'un aldéhyde aromatique, indiqués dans le tableau 1 dans des proportions molaires 1 (polyphénol aromatique) / 1 (composé) pour les compositions I1 et I2 et 2 (polyphénol aromatique) / 1 (composé) pour la composition I3, et avec dans chaque composition I1 à I3, 14 pce du polyphénol aromatique.

15 **[0217]** Les compositions T0 et T1 ne sont pas conformes à l'invention contrairement aux compositions I1 à I3 qui sont conformes à l'invention.

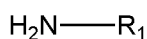
[0218] A l'état cru, chaque composition de caoutchouc I1 à I3 selon l'invention comprend:

- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

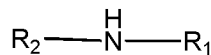


(A)

25 et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

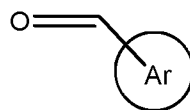
et les mélanges de ces composés,
dans lesquelles :

- 30
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[0219] A l'état cuit, chaque composition de caoutchouc I1 à I3 selon l'invention comprend une résine à base :

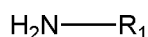
- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et

5 - d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

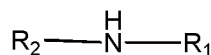


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



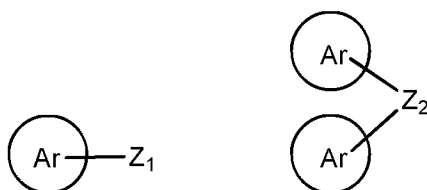
(C)

et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

[0220] Comme expliqué précédemment, le composé issu de la réaction entre les réactifs de formules **A** et **B** et/ou **C** est choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



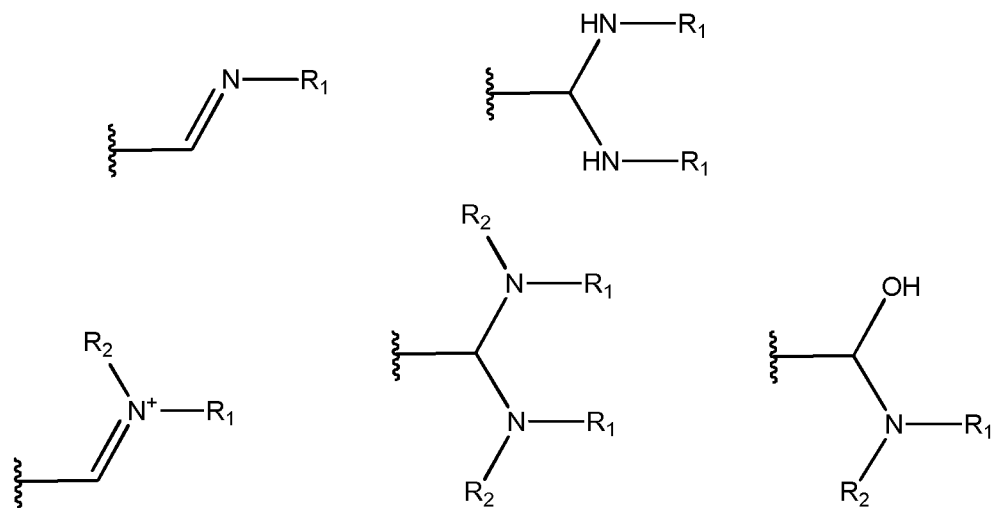
(I)

(II)

et les mélanges de ces composés,

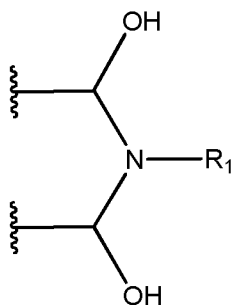
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :

5



dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

10

[0221] Polyphénol aromatique des compositions I1 à I3

[0222] Le polyphénol aromatique de chaque composition de caoutchouc I1 à I3 est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, et les mélanges de ces composés, de préférence le polyphénol aromatique est le phloroglucinol. Chaque polyphénol aromatique de chaque composition I1 à I3 selon l'invention comprend un unique noyau aromatique, ici benzénique, porteur de trois, et seulement trois, groupes $-O-H$ en position méta l'un par rapport à l'autre. Le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.

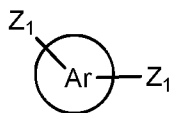
En particulier, les deux positions ortho de chaque groupe $-O-H$ sont non substituées. Le polyphénol aromatique des compositions I1 à I3 est le phloroglucinol.

15

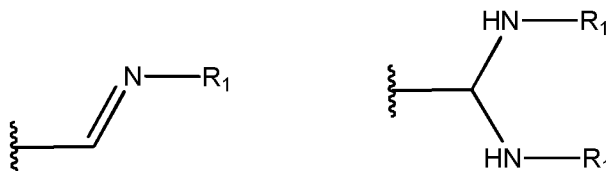
20

[0223] Composé **C1** précurseur de l'aldéhyde de la composition I1

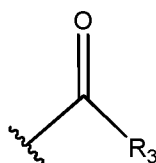
[0224] Le composé **C1** de la composition I1 présente une formule générale **IIIa**:



et est tel que Ar est un noyau aromatique à six chaînons di-substitué, en l'espèce un noyau benzénique, et dans lequel Z₁ est choisi parmi les radicaux de formules suivantes :

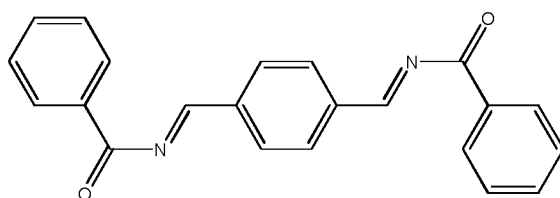


dans lesquelles R₁ présente la formule suivante :

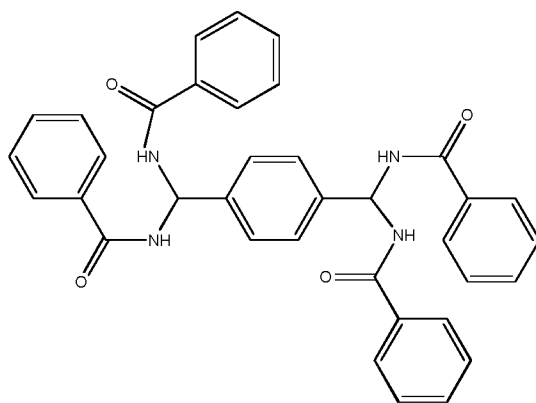


dans laquelle R₃ représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué. En l'espèce, R₃ représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkylène et arylène. Ici, le R₃ représente le radical benzyl.

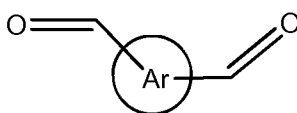
[0225] Le composé **C1** de la composition I1 est donc un mélange de deux composés **C1a** et **C1b** présentant les formules suivantes :



C1a

**C1b**

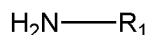
[0226] Le composé **C1** de la composition I1 est donc issu de la réaction utilisant un réactif de formule **Aa** suivante:



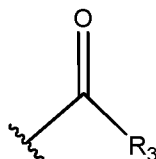
5

dans lequel Ar est un noyau aromatique à six chaînons di-substitué, en l'espèce un noyau benzenique portant deux fonctions -CHO. Ici les deux fonctions -CHO sont en positions para l'un par rapport à l'autre. Le réactif de formule **Aa** est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

10 [0227] L'autre réactif réagissant avec le réactif de formule **Aa** est un réactif de formule **B** :



dans lequel R_1 présente la formule suivante :



dans laquelle R_3 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué. En l'espèce, R_3 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkylène et arylène. Ici, le R_3 représente le radical benzyl. Le réactif de formule **B** est le benzamide.

15

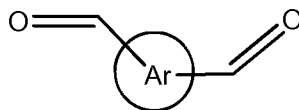
[0228] Le composé **C1** est préparé à partir du 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (CAS 23-27-8) et de benzamide (CAS 55-21-0) dans un solvant polaire. Ainsi, par exemple, on dissout 20 g de benzamide dans 250 mL d'eau. Puis, on ajoute ensuite 11 g de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde. On mélange le tout à 100°C pendant 4 heures sous agitation jusqu'à précipitation du composé **C1**. Puis, on filtre le mélange réactionnel et on le lave 5 fois consécutivement avec 100 mL d'eau bouillante afin de retirer les résidus de benzamide et

20

de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde Le produit final est finalement récupéré puis séché dans une étuve pendant 48H à 70°C. On obtient 20 g du composé **C1** sous la forme d'une poudre beige.

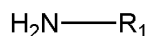
5 **[0229]** Composé **C2** précurseur de l'aldéhyde de la composition I2

[0230] Le composé **C2** est issu de la réaction utilisant un réactif de formule **Aa** suivante:

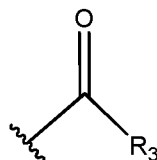


dans lequel Ar est un noyau aromatique à six chaînons di-substitué, en l'espèce un noyau benzenique portant deux fonctions -CHO. Ici les deux fonctions -CHO sont en positions para l'un par rapport à l'autre. Le réactif de formule **Aa** est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0231] L'autre réactif réagissant avec le réactif de formule **Aa** est un réactif de formule **B** :

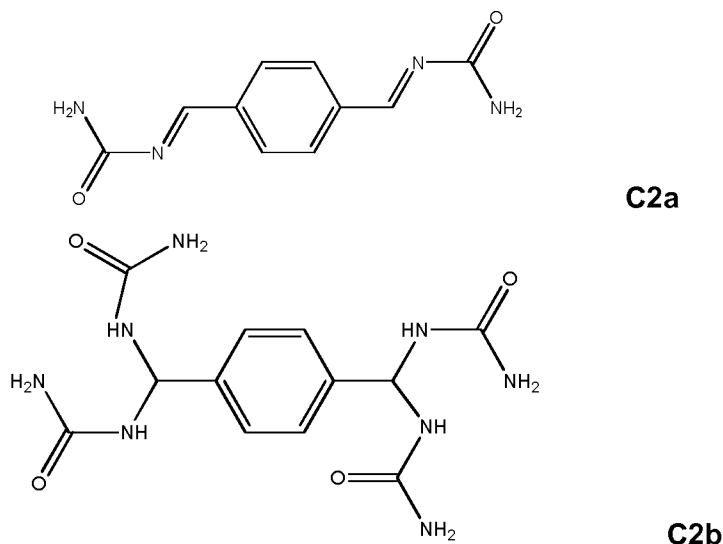


dans lequel R_1 présente la formule suivante :

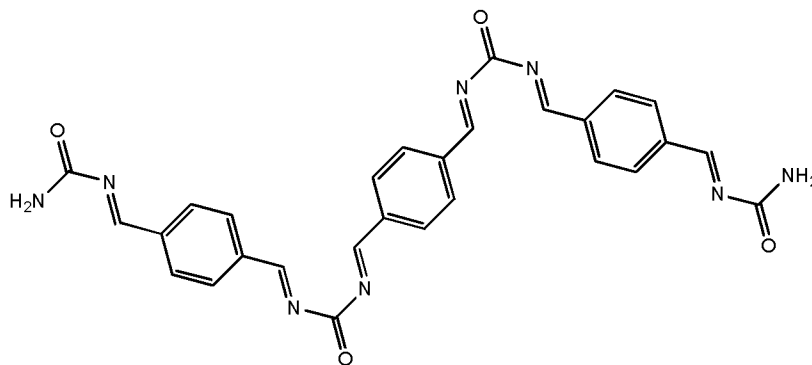


dans laquelle R_3 représente NH_2 . Le réactif de formule **B** est l'urée.

[0232] Du fait de la présence de deux groupes $-\text{NH}_2$ sur le réactif de formule **B**, les produits de la réaction sont nombreux. Parmi eux, on peut citer les produits de réaction principaux de formules suivantes **C2a**, **C2b** :



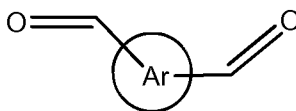
[0233] On peut également citer des produits de réactions minoritaires parmi lesquels on trouve le produit de réaction de formule **C2c** suivante :



[0234] Le composé **C2** est préparé d'une façon analogue au composé **C1** à partir à partir de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (CAS 23-27-8) et d'urée (CAS 57-13-6).

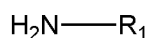
[0235] Composé **C3** précurseur de l'aldéhyde de la composition I3

[0236] Le composé **C3** est issu de la réaction utilisant un réactif de formule **Aa** suivante:



dans lequel Ar est un noyau aromatique à six chaînons di-substitué, en l'espèce un noyau benzenique portant deux fonctions -CHO. Ici les deux fonctions -CHO sont en positions para l'un par rapport à l'autre. Le réactif de formule **Aa** est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0237] L'autre réactif réagissant avec le réactif de formule **Aa** est un réactif de formule **B** :



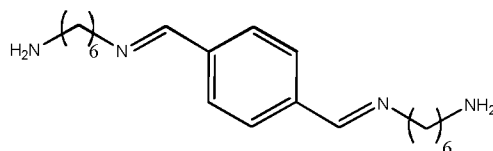
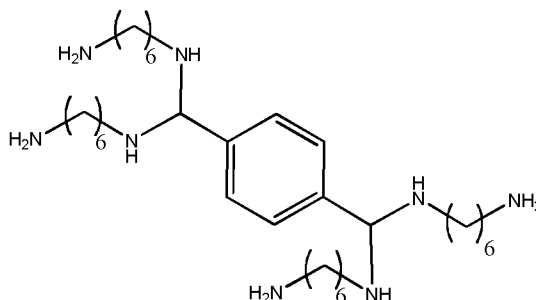
dans lequel R_1 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, AL-NH_2 avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH_2 avec AR représentant un radical monovalent aryl, $\text{AL-NR}_2\text{H}$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl et $\text{AR-NR}_2\text{H}$ avec AR représentant un radical monovalent aryl. En l'espèce, R_1 représente un radical AL-NH_2 avec AL représentant un radical monovalent alkyl, en l'espèce un radical hexyl. Le réactif présente la formule **B3** suivante :



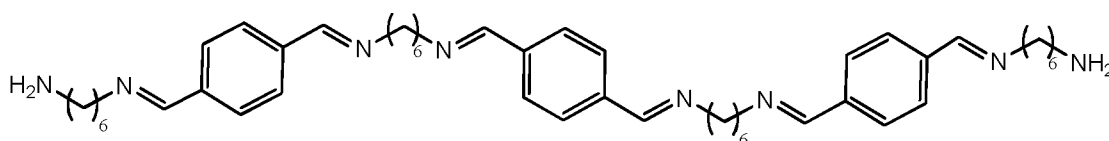
B3

[0238] Le réactif de formule **B3** est la hexane-1,6-diamine.

[0239] Du fait de la présence de deux groupes -NH₂ sur le réactif de formule **B3**, les produits de la réaction sont nombreux. Parmi eux, on peut citer les produits de réaction principaux de formules suivantes **C3a**, **C3b** :

**C3a****C3b**

[0240] On peut également citer des produits de réactions minoritaires parmi lesquels on trouve le produit de réaction de formule **C3c** suivante:

**C3c**

[0241] Le composé **C3** est préparé d'une façon analogue au composé **C1** à partir de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (CAS 23-27-8) et d'hexane-1,6-diamine (CAS 124-09-4).

[0242] Essais comparatifs

[0243] Dans une première étape, on a incorporé à un élastomère la charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C. Puis on a refroidit l'ensemble à une température inférieure à 110°C. Ensuite, on a incorporé, au cours d'une seconde étape, le système de réticulation, le polyphénol aromatique et l'aldéhyde ou le composé. A l'issue de cette seconde étape, on a chauffé le mélange à 150°C jusqu'à l'obtention du couple rhéométrique maximum afin de vulcaniser la composition et réticuler la résine. Puis, on a réalisé une caractérisation de la rigidité à 23°C de la composition lors d'un essai en traction.

[0244] Caractérisation de la phase retard et de la rigidité à haute température – Couple rhéométrique maximum

[0245] 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 en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la vulcanisation et de la réticulation de la résine. De l'évolution du couple rhéométrique, on détermine la

présence d'une phase retard lorsque l'augmentation du couple rhéométrique sur 5 minutes de la composition testée est inférieure à l'augmentation du couple rhéométrique sur 5 minutes d'une composition témoin comprenant le même polyphénol aromatique et l'aldéhyde correspondant, ici la composition T1. La présence d'une telle phase retard est indiquée dans le tableau 1. On a représenté sur les figures 2 à 4 chaque courbe représentant l'évolution du couple rhéométrique respectivement des compositions I1 à I3 ainsi que celles représentant l'évolution du couple rhéométrique des compositions T0 et T1. **[0246]** Plus le couple rhéométrique maximum Cmax est élevé, plus la composition présente une rigidité pouvant être maintenue à haute température.

[0247] Caractérisation de la rigidité à 23°C – Essai de traction

[0248] Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C). On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, selon la norme ASTM D 1349 de 1999 et reportées dans le tableau 1.

[0249] Tout d'abord, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un polyphénol aromatique et d'un aldéhyde dans la composition témoin T1 permet d'obtenir une rigidité à 23°C bien plus élevée que celle d'une composition dépourvue de résine renforçante (T0). Toutefois, la composition T1 ne présente pas de phase retard de sorte que la résine phénol-aldéhyde de la composition T1 réticule de façon précoce.

[0250] Chaque composition selon l'invention I1 à I3 présente une phase retard et une rigidité qui, bien que légèrement inférieure à celle de la composition T1 dans certains exemples décrits, est largement suffisante pour permettre un renforcement de la composition de caoutchouc. En outre, cette rigidité peut être augmentée en modifiant d'autres paramètres comme les taux de polyphénol aromatique et de composés utilisés.

[0251] Chaque composition selon l'invention I1 à I3 présente en outre une excellente tenue de la rigidité aux températures élevées et significativement améliorée par rapport aux compositions témoins T0 et T1.

[0252] De plus, chaque composition I1 à I3 ne produit pas de formaldéhyde au cours de sa cuisson, par exemple par réticulation ou vulcanisation.

[0253] On notera également que la phase retard et la rigidité à 23°C peuvent être choisies en fonctions de l'application en faisant varier la nature de R₁ et donc le réactif de formule **B**

permettant de protéger la ou les fonctions aldéhydes.

[0254] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits précédemment.

[0255] Dans d'autres modes de réalisation, on pourra ainsi envisager que la résine soit à base d'un ou plusieurs composé et d'un ou plusieurs polyphénols aromatiques
5 conformément à l'invention et, en plus de ces constituants, à base d'un ou plusieurs aldéhydes additionnels et/ou un ou plusieurs polyphénols aromatiques additionnels non conformes à l'invention.

Tableau 1

Composition	Polyphénol aromatique	Aldéhyde	Phase retard	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T0	/	/	/	14,4	25
T1	Phloroglucinol (1)	1,4-benzénedicarboxaldéhyde (2)	Non	53,1	58
Composition	Polyphénol aromatique	Composé	Phase retard	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
I1	Phloroglucinol (1)	Composé C1	Oui	49,4	64
I2	Phloroglucinol (1)	Composé C2	Oui	47,7	65
I3	Phloroglucinol (1)	Composé C3	Oui	51,8	75

(1) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
(2) 1,4-benzénedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%).

Revendications

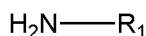
1. Composition de caoutchouc, **caractérisé en ce** qu'elle comprend au moins une résine à base:

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

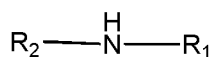


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

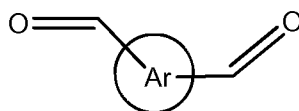
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle Ar est un noyau aromatique à six chaînons.

3. Composition de caoutchouc selon la revendication 2, dans laquelle le reste du noyau aromatique Ar est non substitué.

4. Composition de caoutchouc selon la revendication 2, dans laquelle le noyau aromatique Ar est di-substitué.

5. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le réactif A présente la formule Aa suivante :



(Aa)

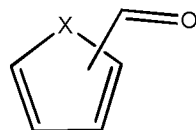
6. Composition de caoutchouc selon la revendication 4 ou 5, dans laquelle les deux substituants du noyau aromatique Ar sont en position para l'un par rapport à l'autre.

7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans laquelle Ar est un noyau aromatique benzénique.

8. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle Ar est un noyau aromatique à cinq chaînons.

9. Composition de caoutchouc selon la revendication 8, dans laquelle le reste du noyau aromatique Ar est non substitué.

5 10. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le réactif de formule A présente la formule suivante :



(Ab)

dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

10 11. Composition de caoutchouc selon la revendication 8, dans laquelle le noyau aromatique Ar est di-substitué.

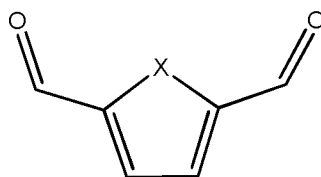
12. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le réactif A présente la formule Ac suivante:



(Ac)

dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

13. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le réactif A présente la formule Ad suivante:



(Ad)

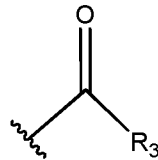
dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

14. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle le réactif de formule A est choisi dans le groupe constitué par le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces réactifs.

20 15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le radical R_1 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyl, aryl, $AL-NH_2$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl, $AR-NH_2$ avec AR représentant un radical monovalent aryl, $AL-NR_2H$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl et $AR-NR_2H$ avec AR représentant un radical

monovalent aryl, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux AL-NH_2 avec AL représentant un radical monovalent alkyl, AR-NH_2 avec AR représentant un radical monovalent aryl, $\text{AL-NR}_2\text{H}$ avec AL représentant un radical monovalent alkyl et $\text{AR-NR}_2\text{H}$ avec AR représentant un radical monovalent aryl.

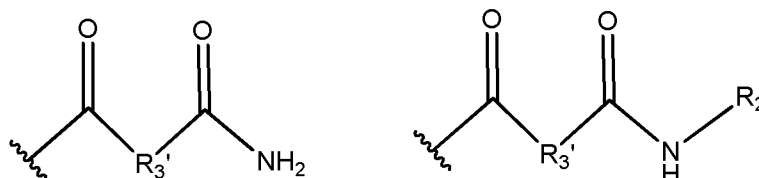
- 5 16. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le radical R_1 présente la formule suivante :



dans laquelle R_3 représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

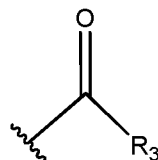
- 10 17. Composition de caoutchouc selon la revendication 16, dans laquelle R_3 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkylène et arylène.

- 15 18. Composition de caoutchouc selon la revendication 16, dans laquelle le radical R_1 est choisi dans le groupe constitué par les radicaux de formules suivantes :



dans laquelle R_3' représente un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène.

- 20 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le radical R_1 présente la formule suivante :



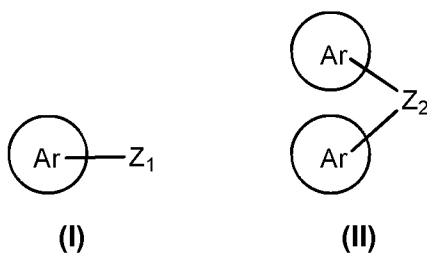
dans laquelle R_3 représente NH_2 .

- 25 20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le radical R_2 représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle et alcényle.

21. Composition de caoutchouc, **caractérisé en ce qu'elle** comprend au moins une résine à base:

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et

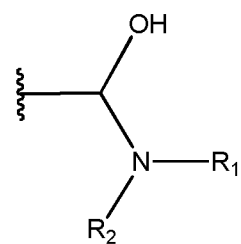
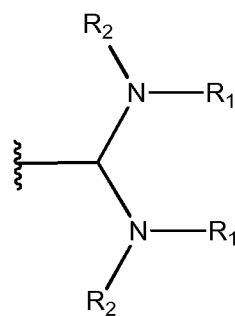
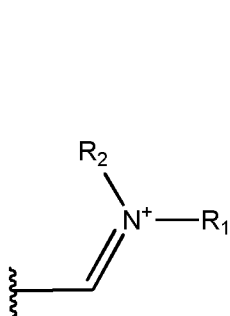
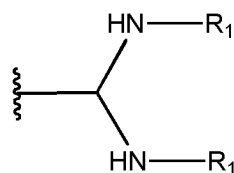
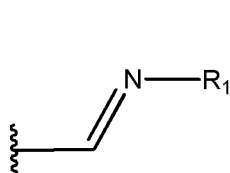
- d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



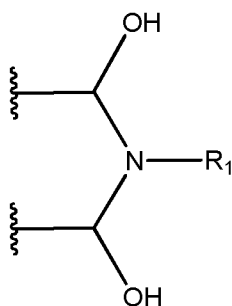
et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :



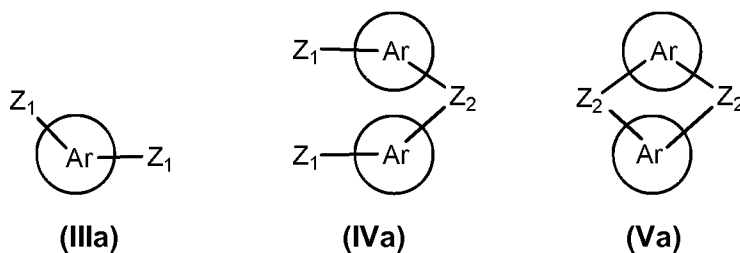
dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

22. Composition de caoutchouc selon la revendication 21, dans laquelle Ar est un noyau aromatique à six chaînons.

23. Composition de caoutchouc selon la revendication 22, dans laquelle le reste du noyau aromatique Ar est non substitué.

24. Composition de caoutchouc selon la revendication 22, dans laquelle le noyau aromatique Ar est di-substitué.

25. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le composé est choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes:



et leurs mélanges.

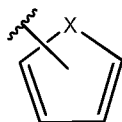
26. Composition de caoutchouc selon la revendication 24 ou 25, dans laquelle les deux substituants du noyau aromatique Ar sont en position para l'un par rapport à l'autre.

27. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans laquelle Ar est un noyau aromatique benzénique.

28. Composition de caoutchouc selon la revendication 21, dans laquelle Ar est un noyau aromatique à cinq chaînons.

29. Composition de caoutchouc selon la revendication 28, dans laquelle le reste du noyau aromatique Ar est non substitué.

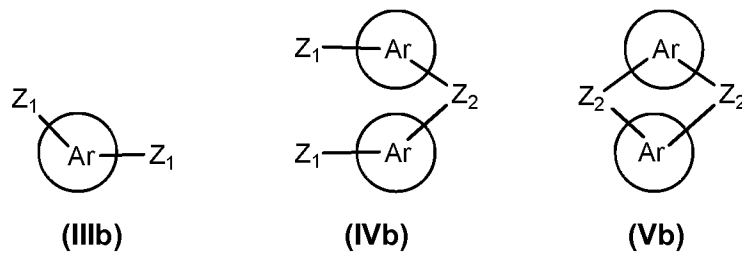
30. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le noyau aromatique Ar présente la formule suivante :



dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

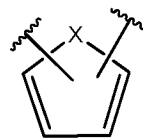
31. Composition de caoutchouc selon la revendication 28, dans laquelle le noyau aromatique Ar est di-substitué.

32. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le composé est choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes:



et leurs mélanges.

33. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le noyau aromatique Ar présente la formule suivante :



dans laquelle X comprend N, S ou O, de préférence X représente O.

34. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle les deux substituants du noyau aromatique Ar sont en position 2 et 5 l'un par rapport à l'autre.

35. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

36. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle sont non substituées.

37. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.

38. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

39. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

40. Composition de caoutchouc selon la revendication 38 ou 39, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

41. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 38 à 40, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

42. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

43. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, dans laquelle le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, et les mélanges de ces composés, de préférence le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

44. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, dans laquelle le polyphénol aromatique est une résine pré-condensée à base :

- d'au moins un polyphénol comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou d'au moins un composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique.

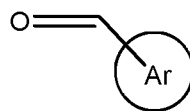
45. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

46. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, à l'état cuit.

47. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un résidu obtenu à partir du radical Z₁ et/ou Z₂.

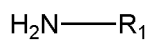
48. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

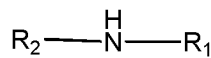


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

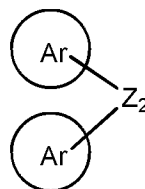
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

49. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

- au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



(I)

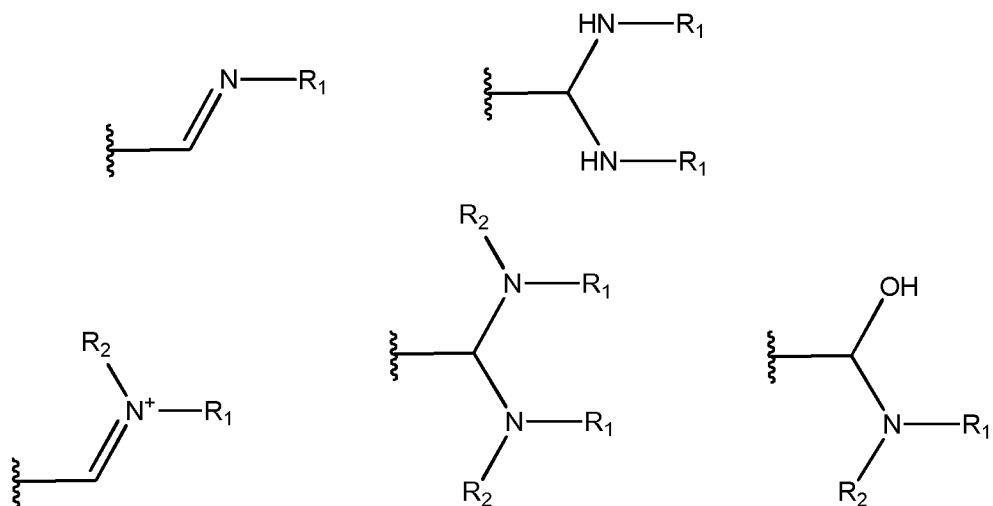


(II)

et les mélanges de ces composés,

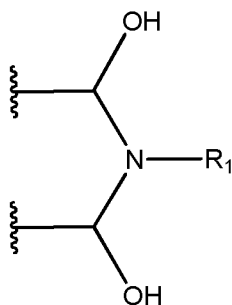
dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :

5



dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

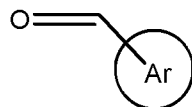
10

50. Composition de caoutchouc selon la revendication 48 ou 49, à l'état cru.

51. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de mélangeage :

15

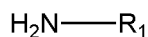
- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
- d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :



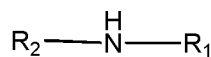
(A)

20

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

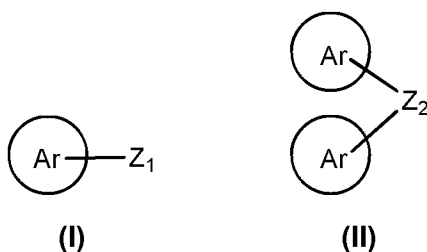
et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

- 5 - Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

52. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de mélangeage :

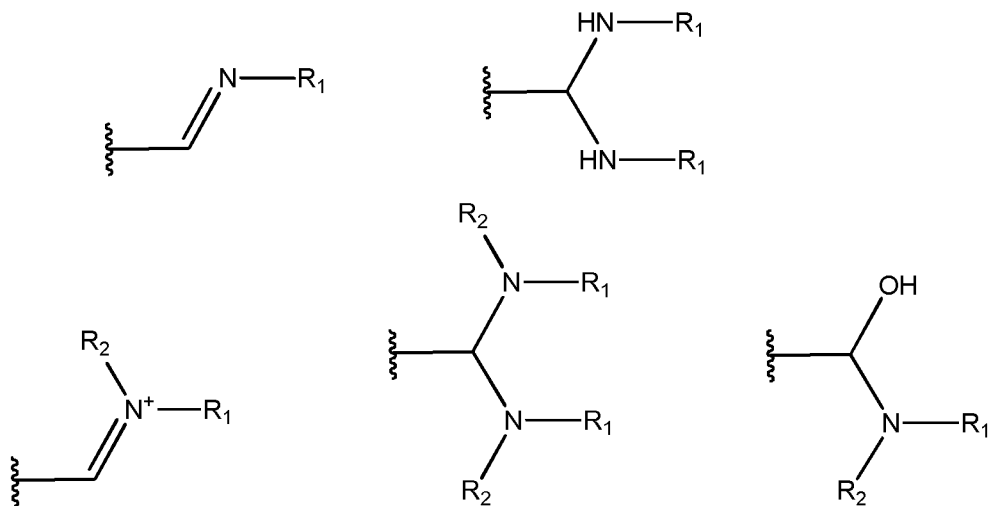
- 10 - d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
 - d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés de formules suivantes :



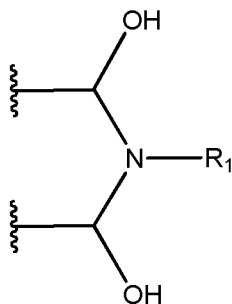
et les mélanges de ces composés,

dans lesquelles :

- 20 - Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - Z_1 représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :



5

dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué.

10 53. Procédé selon la revendication 51 ou 52, comprenant les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;

15 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation, le polyphénol aromatique et le composé;

- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

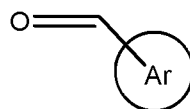
54. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit, **caractérisé en ce qu'il** comprend :

20 - une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage :

- d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées, et

25

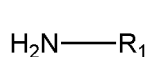
- d'au moins un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :



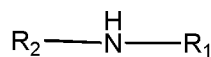
(A)

30

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

et les mélanges de ces composés,

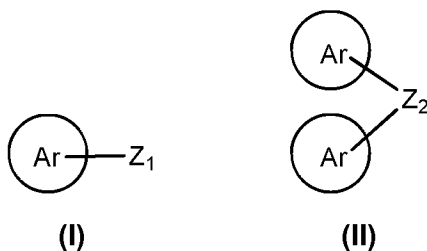
dans lesquelles :

- 5 - Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - chaque radical R1, R2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,
 - puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,
 - puis, une étape de réticulation de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule
 10 une résine à base du polyphénol aromatique et du composé.

55. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit,
caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une
 étape de mélangeage :

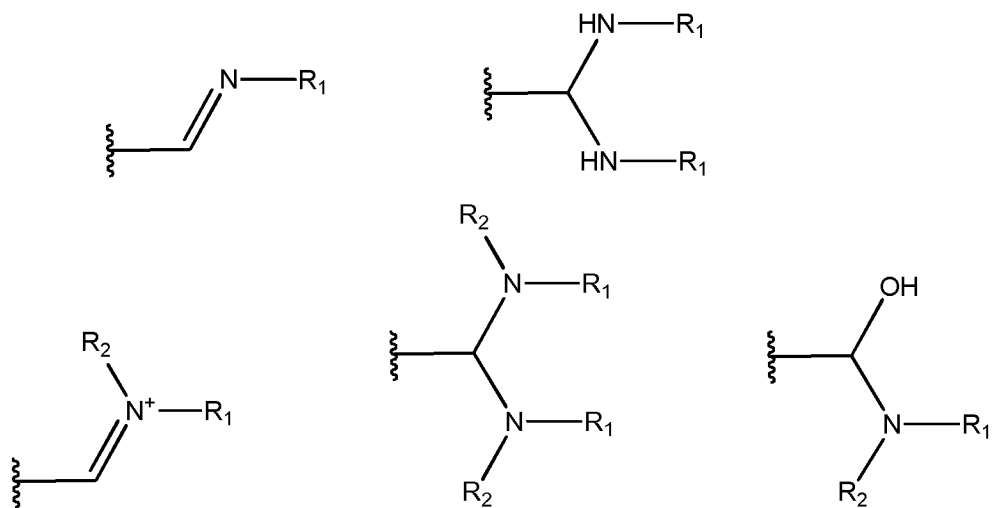
- 15 ○ d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau
 aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position
 méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une
 des fonctions hydroxyle étant non substituées, et
 ○ d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les
 20 composés de formules suivantes :



et les mélanges de ces composés,

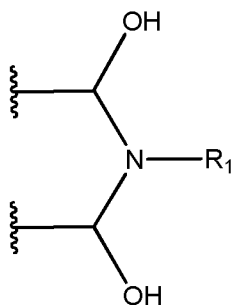
25 dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
 - Z₁ représente un radical monovalent choisi parmi les radicaux de formules
 suivantes :



- Z_2 représente un radical divalent de formule suivante :

5



dans lesquelles chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

10

- puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,
- puis, une étape de réticulation de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule une résine à base du polyphénol aromatique et du composé.

56. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce qu'elle** est susceptible d'être obtenue par un procédé selon l'une des revendications 51 à 55.

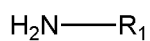
15

57. Utilisation d'un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

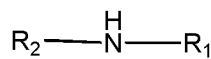


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

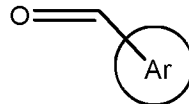
20

dans lesquelles :

- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

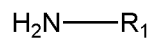
pour la fabrication d'une résine de renforcement d'une composition de caoutchouc, la résine de renforcement étant à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

58. Utilisation d'un composé issu de la réaction entre un réactif de formule A :

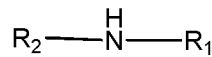


(A)

et un réactif de formule B et/ou C :



(B)



(C)

dans lesquelles :

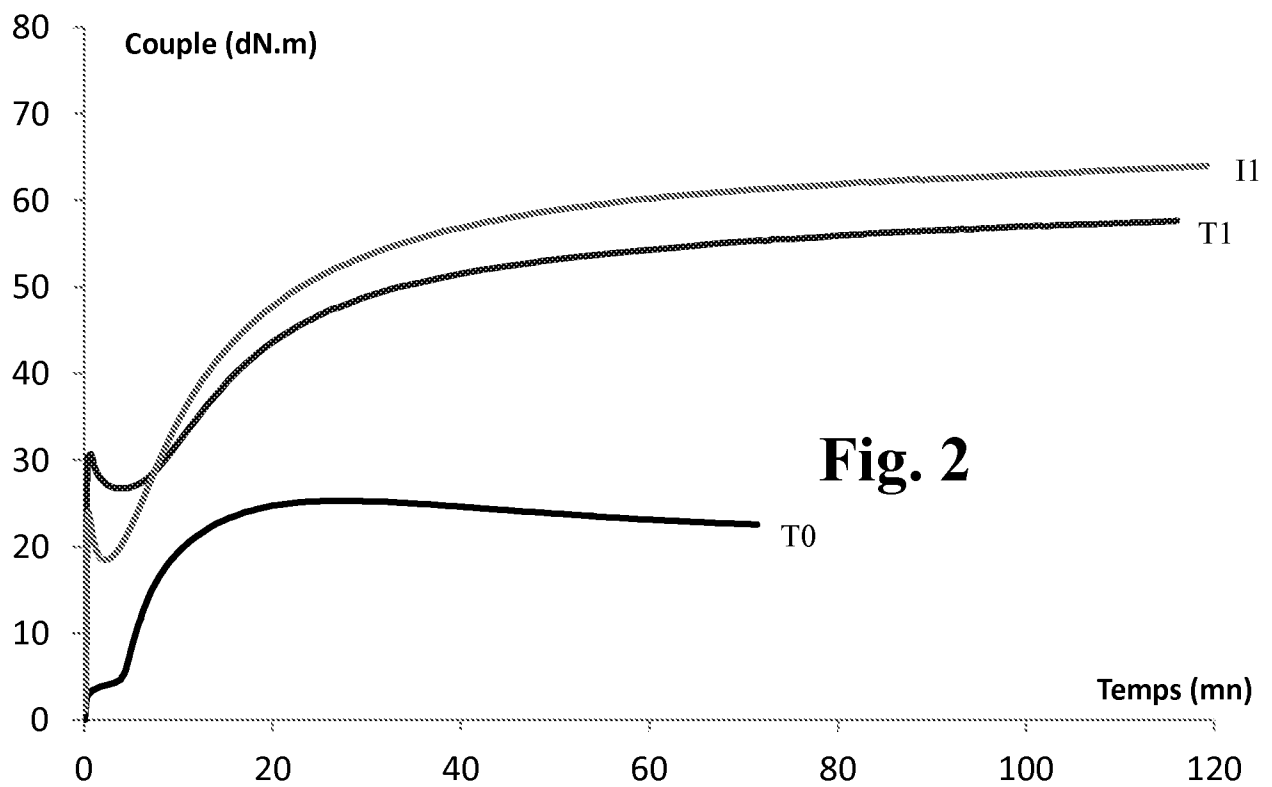
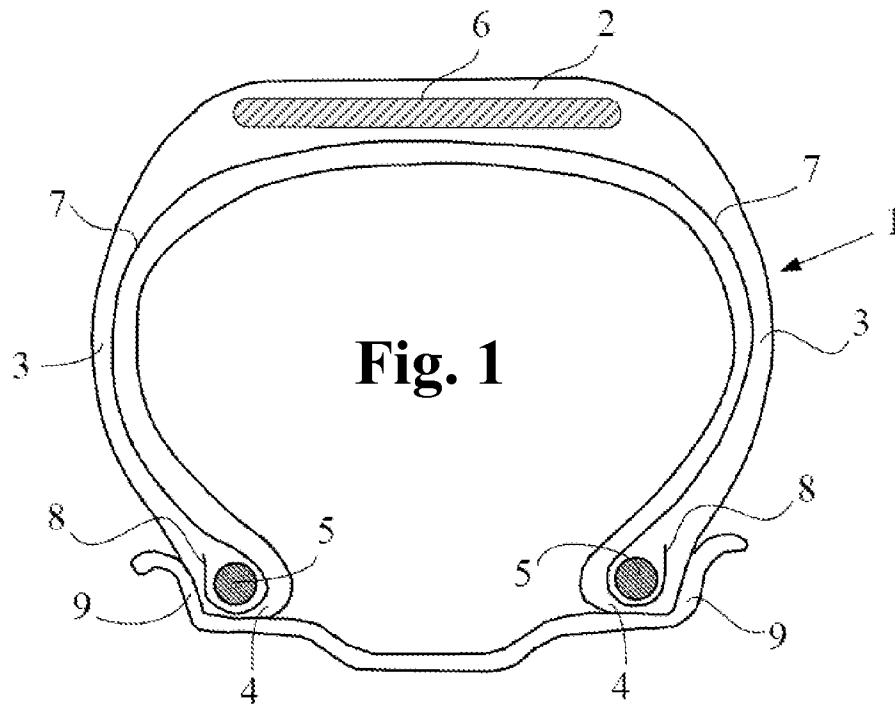
- Ar représente un noyau aromatique, éventuellement substitué,
- chaque radical R_1 , R_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué,

dans une composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé pour générer une phase retard lors de la réticulation de la résine.

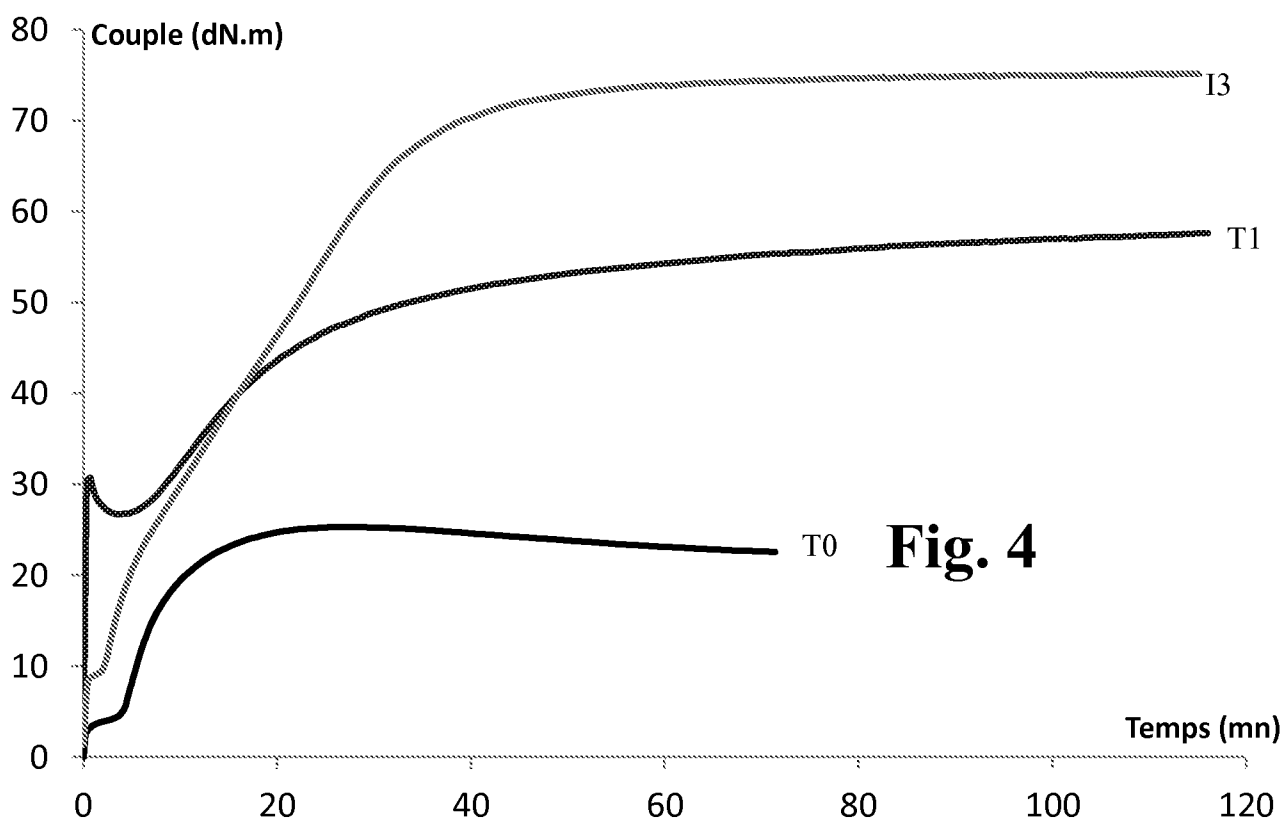
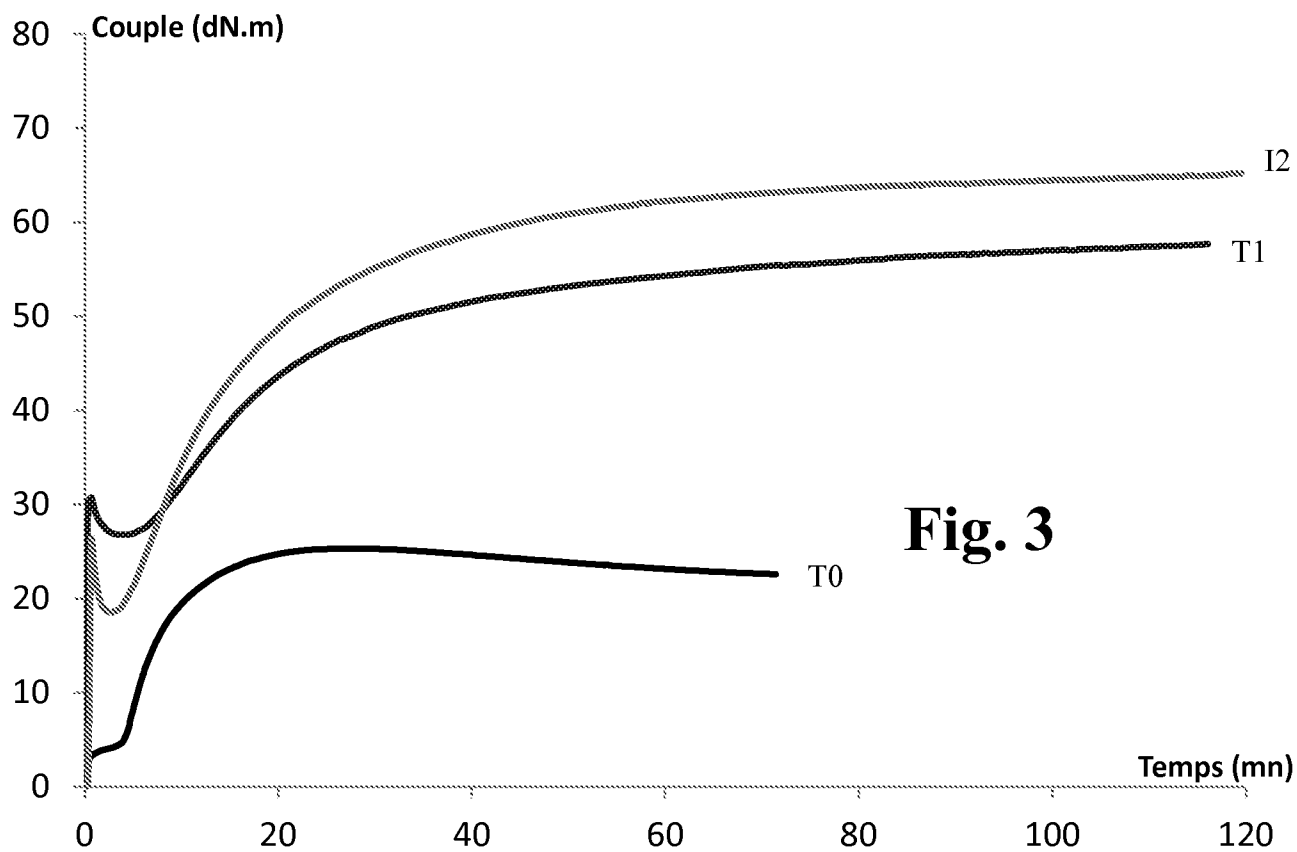
59. Composite de caoutchouc renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc, **caractérisé en ce que** la composition de caoutchouc est selon l'une quelconque des revendications 1 à 50 ou selon la revendication 56.

60. Pneumatique (1), **caractérisé en ce qu'il** comprend une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 50 ou selon la revendication 57 ou un composite de caoutchouc selon la revendication précédente.

1/2



2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G14/06 C08L7/00 C08L9/00 B60C1/00
ADD. C08G12/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08L B60C

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 August 2015 (2015-08-13) claims 1, 21 example C1.1; table 1	1-60
A	US 5 039 777 A (YOTSUMOTO TOSHIHIRO [JP] ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) claim 1 colonne 5, lignes 60-62	1-60



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 October 2017

Date of mailing of the international search report

30/10/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051988

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015118042 A1	13-08-2015	CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		JP 2017512262 A	18-05-2017
		US 2017166010 A1	15-06-2017
		WO 2015118042 A1	13-08-2015

US 5039777 A	13-08-1991	AU 595109 B2	22-03-1990
		DE 3813679 A1	03-11-1988
		GB 2203747 A	26-10-1988
		JP S63265986 A	02-11-1988
		US 5039777 A	13-08-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051988

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G14/06 C08L7/00 C08L9/00 B60C1/00 ADD. C08G12/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L B60C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 août 2015 (2015-08-13) revendications 1, 21 exemple C1.1; tableau 1 -----	1-60
A	US 5 039 777 A (YOTSUMOTO TOSHIHIRO [JP] ET AL) 13 août 1991 (1991-08-13) revendication 1 colonne 5, lignes 60-62 -----	1-60
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 octobre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/10/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barrère, Matthieu

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051988

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015118042 A1	13-08-2015	CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		JP 2017512262 A	18-05-2017
		US 2017166010 A1	15-06-2017
		WO 2015118042 A1	13-08-2015

US 5039777 A	13-08-1991	AU 595109 B2	22-03-1990
		DE 3813679 A1	03-11-1988
		GB 2203747 A	26-10-1988
		JP S63265986 A	02-11-1988
		US 5039777 A	13-08-1991
