

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 novembre 2017 (23.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/198968 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C08J 5/06* (2006.01)      *C09J 161/12* (2006.01)  
*B29D 29/10* (2006.01)      *C08L 23/16* (2006.01)  
*B32B 37/12* (2006.01)      *F16G 1/08* (2006.01)  
*C09J 109/10* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2017/051228
- (22) Date de dépôt international :  
19 mai 2017 (19.05.2017)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1654527      20 mai 2016 (20.05.2016)      FR
- (71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 12, Cours Sablon, 63000 CLERMONT-FERRAND (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). ROGNON, Julie ; 9 Allée des Lilas, 37540 SAINT CYR SUR LOIRE (FR).
- (74) Mandataire : DESBORDES, Guillaume ; 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,

(54) Title: COMPOSITE AND POWER TRANSMISSION BELT

(54) Titre : COMPOSITE ET COURROIE DE TRANSMISSION DE PUISSANCE

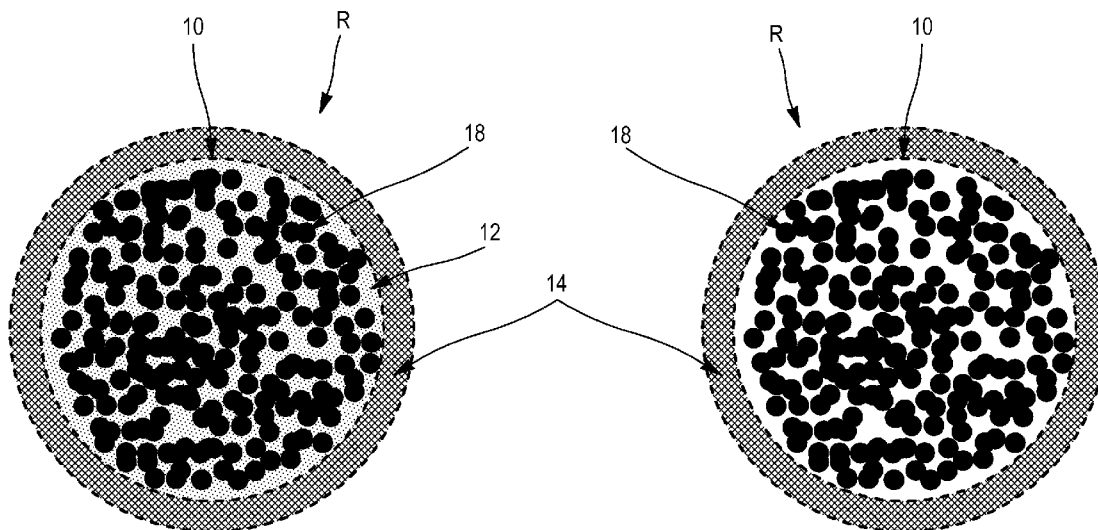


FIG. 2A

FIG. 2B

(57) **Abstract:** The invention relates to a composite comprising: at least one reinforcing element (10), an adhesive layer (14) made from an adhesive composition and coating the reinforcing element (10), and an elastomer body made from an elastomer matrix comprising at least one elastomer selected from the group containing an elastomer of the ethylene-alpha olefin type, a polychloroprene elastomer and mixtures of same, and in which the reinforcing element (10) is embedded, coated with the adhesive layer (14). The adhesive composition comprises a phenol-aldehyde resin containing: at least one aromatic polyphenol comprising at least one aromatic ring bearing 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 non-substituted; and an aromatic aldehyde bearing at least one aldehyde function, comprising at least one aromatic ring.



WO 2017/198968 A1

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, 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), eurasiatique (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))

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un composite comprenant: -au moins un élément de renfort (10), -une couche adhésive (14) réalisée dans une composition adhésive et revêtant l'élément de renfort(10), -un corps élastomérique réalisé dans une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène et les mélanges de ces élastomères et dans lequel est noyé l'élément de renfort (10) revêtu de la couche adhésive (14), La composition adhésive comporte une résine phénol-aldéhyde 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

### Composite et courroie de transmission de puissance

**[001]** Le domaine de la présente invention est celui des composites comprenant un matériau élastomérique et des éléments de renfort noyés dans ce matériau élastomérique. La présente invention est plus particulièrement relative à de tels composites formant des courroies de transmission de puissance.

**[002]** On connaît de l'état de la technique, notamment de WO2015/151010, un composite formant une courroie de transmission de puissance comprenant un matériau élastomérique comprenant au moins un élastomère de type éthylène alpha oléfine, par exemple de l'EPDM, et des éléments de renforts noyés dans ce matériau élastomérique.

**[003]** Chaque élément de renfort est un brin multifilamentaire de monofilaments élémentaires textiles. Chaque élément de renfort est imprégné par une composition assurant la cohésion des monofilaments du brin multifilamentaire les uns avec les autres et permettant d'éviter l'effilochage de chaque élément de renfort. Cette composition de cohésion, formant une couche à cœur de l'élément de renfort, est issue de la réaction d'un ou plusieurs isocyanates et comprend par exemple une urétidinedione, un isocyanurate ou un mélange de ces deux composés. Chaque élément de renfort imprégné est revêtu d'une couche adhésive. La couche adhésive comprend une composition adhésive de type RFL (Résorcinol-Formaldéhyde-Latex). Ces compositions adhésives de type RFL comprennent de manière bien connue une résine phénolique thermodurcissable, obtenue par la condensation du résorcinol avec le formaldéhyde, et un ou plusieurs latex de caoutchouc diénique en solution aqueuse.

**[004]** Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des composites d'élastomères en raison de son impact environnemental et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la réglementation européenne, sur ce type de composé.

**[005]** L'invention a pour but de fournir des composites comprenant de nouveaux systèmes adhésifs simples permettant de maintenir, voire d'améliorer, l'endurance de ces composites.

**[006]** L'invention a pour objet un composite comprenant :

- au moins un élément de renfort,
- une couche adhésive réalisée dans une composition adhésive et revêtant l'élément de renfort,
- un corps élastomérique réalisé dans une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène et les mélanges de ces élastomères et dans lequel est noyé l'élément de renfort revêtu de la couche adhésive,

la composition adhésive comportant au moins une résine phénol-aldéhyde 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

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

**[008]** Par "en position ortho d'une fonction", on entendra la position occupée par le carbone du noyau aromatique immédiatement adjacent au carbone du noyau aromatique portant la fonction.

**[009]** Par l'expression « composition à base de », il faut bien entendu comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la résine, de l'élément de renfort, du composite, en particulier au cours d'une étape de réticulation.

**[010]** 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.

**[011]** La composition adhésive comprend donc au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) résine phénol-aldéhyde; cette résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) un polyphénol aromatique et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) aldéhyde aromatique, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

**[012]** Par matrice élastomérique, on entend une matrice à comportement élastomérique.

**[013]** Par couche élastomérique de liaison, on entend une couche à comportement élastomérique assurant une liaison physicochimique entre la couche adhésive et la matrice élastomérique.

**[014]** Par couche revêtant « directement » un objet, on entend que la couche est au contact de l'objet sans qu'aucun autre objet, notamment une autre couche ne soit interposé entre les deux.

**[015]** 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.

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

**[017]** 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.

5 **[018] COMPOSITE SELON L'INVENTION**

**[019] Polyphénol aromatique**

**[020]** 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 motif répétitif.

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

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 susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant 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 conforme à l'invention, par exemple le formaldéhyde.

**[022]** 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.

25 **[023]** 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.

30 **[024]** 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.

**[025]** 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.

35 **[026]** De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle 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 hydroxylé (i.e., porteur de la fonction hydroxyle) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

**[027]** 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 fonctions hydroxyle) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

**[028]** 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.

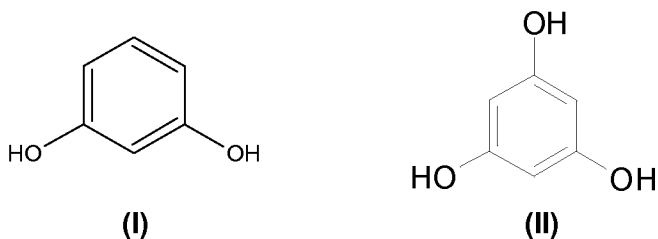
**[029]** Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

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

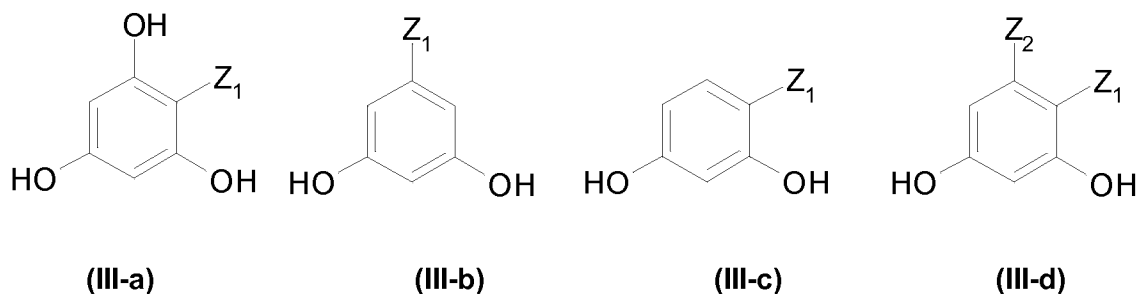
**[031]** Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

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

**[033]** A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, pour rappel de formules développées :

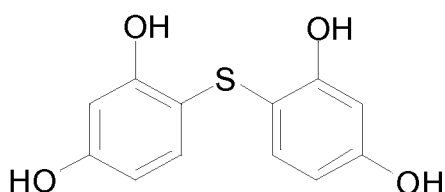


**[034]** A titres d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



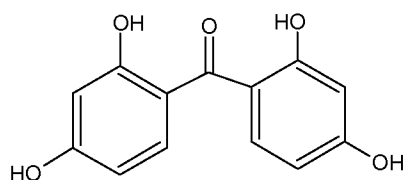
5 dans lesquelles les symboles  $Z_1$ ,  $Z_2$ , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol aromatique.

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



(IV)

[036] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone de formule développée suivante :



(V)

[037] On note que chaque composé **IV** et **V** est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules **III-c**) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

25 [038] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées. Dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant plusieurs noyaux aromatiques conformes à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[039] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol (I), le phloroglucinol (II), le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (IV), la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone (V), les résines pré-condensées à partir d'au moins un de ces polyphénols aromatiques et les mélanges de ces composés. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

[040] 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.

[041] Cette résine pré-condensée est avantageusement 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, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, et leurs mélanges ; et
- d'au moins un composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant une fonction aldéhyde, et préférentiellement un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

[042] Avantageusement, le composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le formaldéhyde, 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, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[043] 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.

[044] 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.

[045] 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.

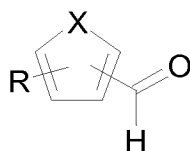
**[046] Aldéhyde aromatique**

5 **[047]** De préférence, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est porteur de la fonction aldéhyde.

**[048]** Plus préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est un polyaldéhyde aromatique dans lequel le noyau aromatique est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes.

10 **[049]** Dans un mode de réalisation, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par un noyau benzénique et un noyau furanique, de préférence le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique un noyau benzénique.

**[050]** Dans un autre mode de réalisation l'aldéhyde aromatique est de formule générale **(A)**:



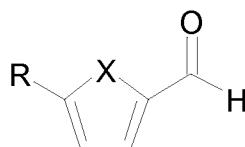
**(A)**

dans laquelle :

15 X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO.

**[051]** Préférentiellement, l'aldéhyde est de formule générale **(A')**:

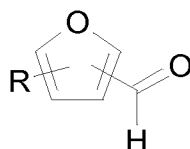


**(A')**

**[052]** Encore plus préférentiellement, R représente -CHO.

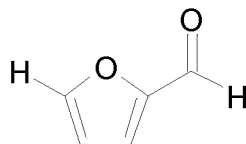
25 **[053]** Selon un mode de réalisation préférentiel, X représente O.

**[054]** Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente O et R représente -H. L'aldéhyde utilisé est alors de formule **(Ba)**:



**(Ba)**

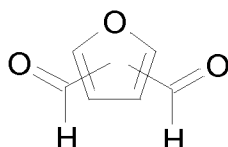
[055] Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (A'), X représente O et R représente -H. L'aldéhyde utilisé est alors le furfuraldéhyde et est de formule (B'a):



(B'a)

5

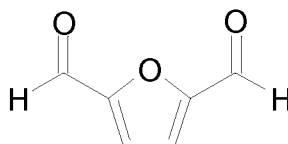
[056] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale (A), X représente O et R représente -CHO. L'aldéhyde utilisé est alors de formule (Bb):



(Bb)

10

[057] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale (A'), X représente O et R représente -CHO. L'aldéhyde utilisé est alors le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et est de formule (B'b):

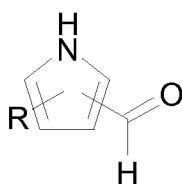


(B'b)

15

[058] Dans un autre mode de réalisation, X comprend N.

[059] Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (A), X représente NH. L'aldéhyde utilisé est de formule (Ca):

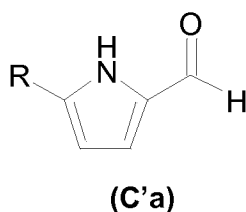


(Ca)

20

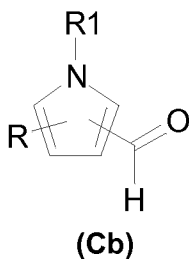
[060] Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (A'), X représente NH. L'aldéhyde

utilisé est de formule **(C'a)**:



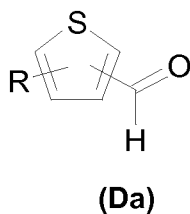
**[061]** De préférence, R représente –CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule **(C'a)** et l'aldéhyde obtenu est alors le 2,5-1H-pyrroledicarboxaldéhyde.

**[062]** Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente NR1 avec R1 représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **(Cb)**:

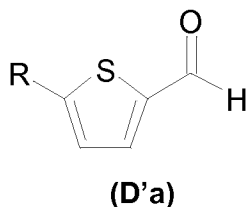


**[063]** Dans un autre mode de réalisation, X comprend S.

**[064]** Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule **(Da)**:



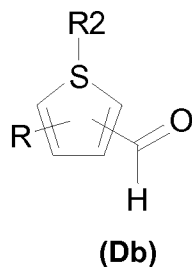
**[065]** Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(A')**, X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule **(D'a)**:



**[066]** De préférence, R représente –CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule **(IV'a)** et est

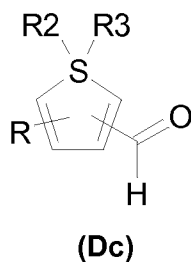
alors le 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde.

**[067]** Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente SR<sub>2</sub> avec R<sub>2</sub> représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **(Db)**:



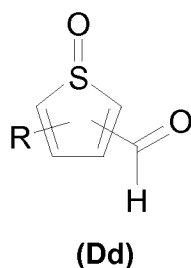
5

**[068]** Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente R<sub>3</sub>-S-R<sub>2</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> représentant chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **(Dc)**:



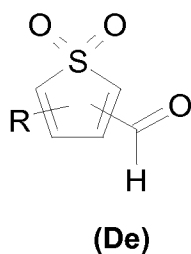
10

**[069]** Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **(Dd)**:



15

**[070]** Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(A)**, X représente O=S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **(De)**:



[071] Parmi les différents modes de réalisation décrits ci-dessus, on préférera les modes de réalisation et les variantes dans lesquels X représente NH, S ou O. Dans ces modes de réalisation et variantes, on pourra avoir, conformément à l'invention, R représentant –H ou –CHO et de préférence R représentant –CHO. Dans ces modes de réalisation et variantes, on aura préférentiellement R en position 5 et le groupe –CHO en position 2 sur le noyau aromatique (formule générale (A')).

[072] De préférence, la composition adhésive est dépourvue de formaldéhyde.

[073] Lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base de plusieurs aldéhydes dont l'un au moins est un aldéhyde aromatique conforme à l'invention, chaque aldéhyde autre que l'aldéhyde aromatique conforme à l'invention est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition adhésive est alors également préférentiellement dépourvue de formaldéhyde.

[074] En d'autres termes et de manière préférée, le ou chaque aldéhyde de la résine phénol-aldéhyde est différent du formaldéhyde.

[075] Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est strictement inférieur à 1%.

[076] Dans certains modes de réalisation, la composition adhésive peut comprendre du formaldéhyde. De préférence, la composition adhésive comprend alors un taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%.

[077] Dans encore un autre mode de réalisation, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, de préférence l'aldéhyde aromatique est choisi parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, plus préférentiellement l'aldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[078] **Autres composés préférentiels de la composition adhésive**

[079] De façon préférée, la composition adhésive comprend au moins un latex d'élastomère insaturé. On rappelle qu'un latex est une dispersion stable de microparticules d'élastomère(s) en suspension dans une solution aqueuse. Les latex d'élastomère insaturé (c'est-à-dire porteur de doubles liaisons carbone-carbone), notamment d'élastomère diénique, sont bien connus de l'homme du métier.

[080] Le ou les élastomères du latex est ou sont dispersés dans la résine et assure ou assurent une bonne liaison entre la couche adhésive et le matériau élastomérique dans lequel l'élément

de renfort est noyé. Un tel latex présente également l'avantage d'être relativement souple et flexible ce qui permet d'accompagner les déformations de l'élément de renfort sans que la couche adhésive ne rompe. Enfin, le ou les élastomères d'un tel latex présente ou présentent l'avantage de présenter du collant à cru avec le matériau élastomérique dans lequel l'élément de renfort est noyé. Ainsi, lors de la fabrication du composite, l'élément de renfort revêtu de la composition adhésive adhère au matériau élastomérique qui ne glisse pas autour de l'élément de renfort revêtu.

**[081]** L'élastomère insaturé du latex est préférentiellement un élastomère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique choisi de préférence dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène, les élastomères de type éthylène alpha oléfine, les élastomères polychloroprène et les mélanges de ces élastomères. Avantageusement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

**[082]** La composition adhésive aqueuse conforme à l'invention peut bien entendu comporter tout ou partie des additifs habituels pour compositions adhésives aqueuses telles que ceux utilisés dans les colles RFL conventionnelles ; on citera par exemple des bases telles que ammoniacque, hydroxyde de sodium, de potassium ou d'ammonium, des colorants, charges telles que noir de carbone ou silice, antioxydants ou autre stabilisants, et des épaississants, par exemple la carboxyméthylecellulose, ou des gélifiants, par exemple une gélatine, permettant d'augmenter la viscosité de la composition. On citera également les additifs permettant de modifier le temps de prise ou de gel et le temps d'ouverture de la résine. De façon connue par l'homme du métier, le temps de prise ou de gel est le temps pendant lequel on peut appliquer la résine sur son substrat et le temps d'ouverture est le temps pendant lequel, après application de la résine sur son substrat, on peut laisser la résine à l'air libre sans altérer la qualité de la liaison adhésive ultérieure avec le substrat complémentaire. Le temps de prise ou de gel et le temps d'ouverture sont notamment fonction de la température, de la pression ou encore de la concentration en résine.

**[083] Procédé de fabrication de la composition adhésive**

**[084]** On définit N1 comme le nombre de sites réactifs de l'aldéhyde aromatique comme suit : une fonction aldéhyde représente deux sites réactifs. Ainsi, par exemple, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde a N1=4 sites réactifs.

**[085]** On définit N2 comme le nombre de sites réactifs du polyphénol aromatique comme suit : chaque carbone libre du noyau aromatique adjacent à une fonction hydroxyle portée par le

noyau aromatique représente un site réactif, chaque carbone libre ne pouvant être compté en tant que site réactif que pour une seule fonction hydroxyle adjacente. Ainsi, par exemple, le résorcinol et le phloroglucinol ont chacun  $N_2=3$  sites réactifs et le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide a  $N_2=4$  sites réactifs.

5 **[086]** Typiquement, lors d'une première étape de résinification, on mélange les constituants de la résine thermodurcissable elle-même.

**[087]** Cette première étape de résinification peut être réalisée selon plusieurs modes de réalisations.

10 **[088]** Dans un premier mode de réalisation, on utilise une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, c'est-à-dire issue 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 ;
- 15 et
- d'au moins un composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant au moins une fonction aldéhyde.

**[089]** La résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique est avantageusement préparée en mélangeant progressivement le polyphénol aromatique et le composé susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant au moins une fonction aldéhyde, par exemple le formaldéhyde, dans des quantités molaires telles que décrites précédemment.

20 **[090]** Dans une première variante, on mélange les composants à base de la résine pré-condensée dans un solvant basique tel qu'une solution aqueuse de soude, ayant de préférence un pH compris entre 8 et 13, plus préférentiellement entre 9 et 12.

25 **[091]** Dans une deuxième variante, on mélange les composants à base de la résine pré-condensée dans un solvant acide ou neutre tel qu'une solution aqueuse ayant un pH compris entre 4 et 7, de préférence entre 5 et 7.

**[092]** Dans certains cas, par exemple à des concentrations relativement élevées ou dans le cas d'un solvant acide, l'homme du métier peut être amené à ajouter un épaississant, par exemple la carboxyméthylecellulose, ou un gélifiant, par exemple une gélatine, afin de limiter la sédimentation de la résine pré-condensée.

30 **[093]** Quelle que soit la variante, l'ensemble des constituants est mélangé sous agitation pendant un temps variable selon la température utilisée et la composition spécifique visée, par exemple pendant une durée pouvant varier entre 1 min et 6 h, à une température comprise entre 35 20°C et 90°C, préférentiellement entre 20 et 60°C.

**[094]** Comme décrit précédemment, on peut avantageusement neutraliser le milieu de façon à

obtenir une résine pré-condensée pouvant être stockée et utilisée ultérieurement.

**[095]** Afin de préparer la résine pré-condensée, la quantité molaire  $n_2$  de polyphénol aromatique A2 et la quantité molaire  $n_1$  du composé aromatique A1 sont telles que  $[(n_2 \cdot N_2) + (n_2' \cdot N_2')] / (n_1 \cdot N_1) > 1$ , de préférence  $1 < [(n_2 \cdot N_2) + (n_2' \cdot N_2')] / (n_1 \cdot N_1) < 5$ .

5 **[096]** Puis, dans ce premier mode de réalisation, on mélange progressivement cette résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique et d'aldéhyde aromatique dans un solvant basique tel qu'une solution aqueuse de soude, ayant de préférence un pH compris entre 8 et 13, plus  
10 préférentiellement entre 9 et 12 ou bien dans un solvant acide ou neutre tel qu'une solution aqueuse ayant un pH compris entre 4 et 7, de préférence entre 5 et 7. Que ce soit en milieu acide ou basique, l'ensemble des constituants est mélangé sous agitation pendant un temps variable selon la température utilisée et la composition spécifique visée, par exemple pendant  
15 une durée pouvant varier entre 1 min et 6 h, à une température comprise entre 20°C et 90°C, préférentiellement entre 20 et 60°C. L'homme du métier saura ajuster les quantités molaires de résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique et d'aldéhyde aromatique afin d'obtenir  
une réticulation et une concentration adaptées à l'usage recherché, notamment en fonction de la nature de la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

**[097]** Dans un deuxième mode de réalisation, on utilise une résine pré-condensée à base :

- 20 - 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 susceptible de réagir avec ledit polyphénol aromatique comprenant un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

25 **[098]** Dans ce deuxième mode de réalisation, la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique est préparée dans des conditions analogues à la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique du premier mode de réalisation. Puis, on mélange progressivement cette résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique et d'aldéhyde aromatique dans des conditions analogues à celles du premier mode de réalisation. Là encore, l'homme du métier  
30 saura ajuster les quantités molaires de résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique et de l'aldéhyde aromatique afin d'obtenir une réticulation et une concentration adaptées à l'usage recherché, notamment en fonction de la nature de la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

35 **[099]** Dans un troisième mode de réalisation, on utilise un polyphénol aromatique selon l'invention sous forme d'une molécule simple, par exemple du phloroglucinol.

[0100] Dans une première variante, on mélange tout d'abord le polyphénol aromatique dans un solvant basique tel qu'une solution aqueuse de soude, ayant de préférence un pH compris entre 9 et 13, plus préférentiellement entre 10 et 12 ou bien dans un solvant acide ou neutre tel qu'une solution aqueuse ayant un pH compris entre 4 et 7, de préférence entre 5 et 7.

5 [0101] Dans certains cas, par exemple à des concentrations relativement élevées ou dans le cas d'un solvant acide, l'homme du métier peut être amené à ajouter un épaississant, par exemple la carboxyméthylcellulose, ou un gélifiant, par exemple une gélatine, afin de limiter la sédimentation du polyphénol aromatique.

10 [0102] Puis, progressivement, on ajoute l'aldéhyde aromatique dans des conditions analogues à celles du premier mode de réalisation.

[0103] Dans une deuxième variante, on mélange tout d'abord l'aldéhyde aromatique dans une solution aqueuse, de préférence dans un solvant basique tel qu'une solution aqueuse de soude, ayant de préférence un pH compris entre 8 et 13, plus préférentiellement entre 9 et 12. Puis, on ajoute le polyphénol aromatique et on mélange les composants dans des conditions analogues à  
15 celles du premier mode de réalisation.

[0104] On mélange une quantité molaire  $n_2$  de polyphénol aromatique et une quantité molaire  $n_1$  d'aldéhyde aromatique telles que  $0,3 \leq (n_2 * N_2) / (n_1 * N_1) \leq 3$  et de préférence  $1 < (n_2 * N_2) / (n_1 * N_1) \leq 2$ .

20 [0105] Dans l'un quelconque de ces trois modes de réalisation, la résine thermodurcissable partiellement réticulée est généralement diluée dans l'eau, avant d'être ajoutée au latex ou aux latex (s'ils sont plusieurs) d'élastomère(s) insaturé(s) pour constituer la composition adhésive aqueuse de l'invention, selon un mode opératoire général qui est bien connu de l'homme du métier dans le domaine des colles RFL.

25 [0106] De préférence, lors de cette étape de constitution de la composition adhésive aqueuse, on fera en sorte que la composition adhésive aqueuse présente un pH compris entre 9 et 13, plus préférentiellement entre 10 et 12 de façon à limiter l'éventuelle précipitation du ou de certains latex d'élastomère(s) insaturé(s).

[0107] Ainsi, dans le cas où, lors de l'étape de résinification précédent cette étape de  
30 constitution de la composition adhésive aqueuse, on a utilisé un solvant acide ou neutre ou un solvant basique qui a été neutralisé, on ajoutera une base permettant d'obtenir un pH compris entre 9 et 13, plus préférentiellement entre 10 et 12 préalablement à l'ajout du ou des latex d'élastomère(s) insaturé(s) de façon à limiter l'éventuelle précipitation du ou de certains latex d'élastomère(s) insaturé(s).

35 [0108] Par exemple, les constituants de la composition adhésive sont ajoutés dans l'ordre suivant : l'eau, d'éventuels additifs solubles dans l'eau (par exemple ammoniacque), le ou les

latex (peu importe l'ordre), la résine thermodurcissable partiellement réticulée (diluée). L'ensemble est mélangé sous agitation pendant 1 à 30 min, par exemple à 20°C.

**[0109]** Lors d'une dernière étape de fabrication, dite de maturation, la composition adhésive aqueuse est généralement stockée à température ambiante (23°C) pendant un temps de maturation pouvant varier typiquement de 1 à plusieurs heures voire plusieurs jours, avant son utilisation finale.

**[0110]** Dans la composition adhésive finale ainsi préparée, le taux d'extrait sec de résine phénol-aldéhyde représente de préférence entre 5 et 60 %, plus préférentiellement entre 10 et 30 % en poids de l'extrait sec de composition adhésive.

**[0111]** Le taux d'élastomère insaturé (c'est-à-dire l'extrait sec du ou des latex) est quant à lui compris de préférence entre 40 et 95 %, plus préférentiellement entre 70 et 90 %, en poids de l'extrait sec de la composition adhésive.

**[0112]** Le rapport pondéral de polyphénol sur aldéhyde aromatique est préférentiellement compris entre 0,1 et 3, plus préférentiellement entre 0,25 et 2.

**[0113]** Le rapport pondéral de l'extrait sec de résine sur l'extrait sec de latex est de préférence compris entre 0,1 et 2,0, plus préférentiellement entre 0,15 et 1,0.

**[0114]** La teneur en eau de la composition adhésive est de préférence comprise entre 60 et 90 %, plus préférentiellement entre 60 et 85 %.

**[0115]** Avantageusement, notamment dans le cas d'élément de renfort métallique, la composition adhésive comprend une gélatine. La gélatine permet de ralentir le démouillage des éléments de renfort et donc d'assurer une meilleure adhésion entre l'élément de renfort et le matériau élastomérique. Par gélatine, on entend tout mélange de protéines comprenant des produits de l'hydrolyse totale ou partielle de collagène.

#### **[0116] Matrice élastomérique**

**[0117]** La matrice élastomérique dans laquelle est ou sont noyé(s) le ou les éléments de renfort peut comprendre en plus d'un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène et les mélanges de ces élastomères, un ou plusieurs autres élastomères. La matrice élastomérique peut également comprendre un ou plusieurs autres composants.

**[0118]** Dans un mode de réalisation préféré, la matrice élastomérique comprend un élastomère de type éthylène alpha oléfine. De préférence, dans ce mode de réalisation, la matrice élastomérique comprend au moins 50 pce de l'élastomère de type éthylène alpha oléfine et plus préférentiellement au moins 60 pce de l'élastomère de type éthylène alpha oléfine.

**[0119]** Avantageusement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-

propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

**[0120]** Dans un mode de réalisation préféré, la matrice élastomérique comprend un élastomère polychloroprène. De préférence, dans ce mode de réalisation, la matrice élastomérique comprend au moins 50 pce de l'élastomère polychloroprène et plus préférentiellement au moins

5 60 pce de l'élastomère polychloroprène.

**[0121]** Dans un mode de réalisation, la matrice élastomérique comprend une charge renforçante.

**[0122]** Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une matrice élastomérique, par exemple une

10 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.

**[0123]** Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement

15 **[0124]** 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 matrice élastomérique, en

20 d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

**[0125]** 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

25 densifiée appropriée. Bien entendu, on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes.

**[0126]** Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO<sub>2</sub>), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

30 **[0127]** 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

35 **[0128]** De préférence, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge

inorganique renforçante) est compris dans un domaine de 10 à 100 pce.

[0129] 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 différents. Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges

[0130] Préférentiellement, la matrice élastomérique comprend un sel métallique d'acide organique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé. Avantageusement, le taux de sel métallique d'acide organique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé va de 2 à 50 pce, et de préférence de 15 à 25 pce.

[0131] Dans un mode de réalisation préféré, le sel métallique d'acide organique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé est du méthacrylate de zinc, en particulier du mono-méthacrylate de zinc.

[0132] De préférence, la matrice élastomérique comprend des additifs divers.

[0133] Les compositions de caoutchouc peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les matériaux élastomériques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, 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, tels que par exemple ceux-divulgués dans EP0964030.

[0134] De préférence, la matrice élastomérique comprend un système de réticulation.

[0135] Le système de réticulation comprend avantageusement un peroxyde, de préférence un peroxyde organique. Avantageusement, le taux de peroxyde va de 0,5 à 8 pce.

[0136] Dans certains modes de réalisation, le système de réticulation comprend un agent de co-réticulation, de préférence du soufre ou du triallylcyanurate. Avantageusement, le taux de l'agent de co-réticulation va de 0,5 à 5 pce.

### [0137] Élément de renfort

[0138] Dans un mode de réalisation, l'élément de renfort est métallique.

[0139] Avantageusement, l'élément de renfort est un élément de renfort filaire. Par élément de renfort filaire, on entend les éléments longilignes de grande longueur relativement à leur section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, cet élément filaire pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. Lorsqu'il est de forme circulaire, le diamètre de chaque élément de renfort filaire est de préférence inférieur à 5 mm, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,1 à 0,5 mm. On citera également les feuillards ou les bandes qui présentent une grande longueur par rapport à leur épaisseur.

[0140] L'élément de renfort peut comprendre, dans un mode de réalisation, un unique

monofilament élémentaire métallique. Dans un autre mode de réalisation, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments élémentaires métalliques assemblés ensemble, par exemple par câblage ou retordage. Parmi les éléments de renfort comprenant plusieurs monofilaments élémentaires métalliques, on citera par exemple les câbles à couches et les câbles multi-torons.

5 Chaque monofilament élémentaire métallique filaire est unitaire, c'est-à-dire que les constituants de chaque monofilament élémentaire métallique sont indissociables les uns des autres.

**[0141]** Avantageusement, l'élément de renfort métallique comprend un ou plusieurs monofilaments élémentaires métalliques comprenant chacun une âme en acier. L'âme en acier est monolithique, c'est-à-dire qu'elle est par exemple venue de matière ou de moulage.

10 **[0142]** Dans un mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. La couche adhésive revêt au moins une partie du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. Ainsi, la couche adhésive peut revêtir partiellement ou en totalité le ou chaque monofilament élémentaire métallique. Ainsi, dans le mode de réalisation dans lequel l'élément de renfort comprend un unique monofilament  
15 élémentaire métallique, la couche adhésive peut revêtir certaines parties de ce monofilament ou bien sa totalité. Dans le mode de réalisation dans lequel l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments élémentaires métalliques, la couche adhésive peut revêtir plusieurs monofilaments élémentaires métalliques sans en revêtir d'autres ou bien revêtir uniquement certaines parties de certains ou de tous les é monofilaments élémentaires métalliques.

20 **[0143]** L'acier peut présenter une microstructure perlitique, ferritique, austénitique, bainitique, martensitique ou une microstructure issue d'un mélange de ces microstructures.

**[0144]** De préférence, l'acier comprend un taux de carbone allant de 0,2 % à 1 % en masse et plus préférentiellement de 0,3 % à 0,7 % en masse.

25 **[0145]** Dans un mode de réalisation, l'acier utilisé comprend moins de 0,5 %, de préférence au plus 0,05 % borne incluse, et plus préférentiellement au plus 0,02 % borne incluse en masse de chrome.

**[0146]** Dans un autre mode de réalisation utilisant de l'acier dit inoxydable, l'acier comprend au moins 0,5 % borne incluse, de préférence au moins 5 % borne incluse et plus préférentiellement au moins 15 % borne incluse en masse de chrome.

30 **[0147]** Dans un autre mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement une couche d'un revêtement métallique revêtant directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. Le métal de la couche du revêtement métallique est réalisé dans un métal différent de l'acier.

35 **[0148]** De préférence, le métal de la couche du revêtement métallique revêtant directement au moins une partie de l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique est choisi parmi le zinc, le cuivre, l'étain et les alliages de ces métaux. Comme exemples d'alliages

de ces métaux, on citera le laiton et le bronze.

**[0149]** Dans encore un autre mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement une couche intermédiaire d'adhésion non métallique revêtant l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. Dans une variante de ce mode de réalisation, la couche  
5 intermédiaire d'adhésion non métallique revêt directement la couche du revêtement métallique revêtant directement l'âme en acier du ou de chaque élément de renfort filaire. La couche intermédiaire non métallique, généralement appelée primaire d'adhésion, permet, en combinaison avec la couche adhésive comprenant la composition adhésive, d'améliorer l'adhésion de l'élément de renfort à la matrice élastomérique. De tels primaires d'adhésion sont  
10 ceux couramment utilisés par l'homme du métier pour le pré-encollage de certaines fibres textiles (notamment fibres en polyester, par exemple PET, en aramide, en aramide/nylon). Par exemple, on pourra utiliser un primaire à base d'époxy, notamment à base de polyglycérol polyglycidyl éther. On pourra également utiliser un primaire à base d'isocyanate bloqué.

**[0150]** Par couche revêtant « directement » un objet, on entend que la couche est au contact de  
15 l'objet sans qu'aucun autre objet, notamment une autre couche ne soit interposé entre les deux.

**[0151]** Dans un autre mode de réalisation, l'élément de renfort est non-métallique.

**[0152]** L'élément de renfort peut ainsi être un élément filaire tel qu'un monofilament, un brin  
20 multifilamentaires de plusieurs monofilaments élémentaires, un assemblage de plusieurs brin multifilamentaires, un film, ou également un tissu réalisé à partir d'un ou plusieurs de ces éléments, par exemple d'un tissu tramé, un tissu croisé ou un tricot.

**[0153]** Avantageusement, l'élément de renfort non-métallique est un élément filaire. Par filaire, 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,  
25 rectangulaire ou carrée, ou même plate, cet élément filaire 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 inférieur à 3 mm. Cet élément filaire peut prendre tout 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  $\mu\text{m}$ ), d'un brin  
30 multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30  $\mu\text{m}$ ), d'un retors ou câblé formé de plusieurs brins multifilalementaires ou brins monofilamentaires retordus ou câblés ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de monofilaments, élément filaire tels que par exemple une bande ou bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, brins multifilalementaires ou brins  
35 monofilamentaires regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas. De tels éléments filaires peuvent également être des films. Par film, on entend

de manière générale un élément longiligne, de grande longueur relativement à sa section transversale, dont la section transversale présente un rapport de forme (largeur sur épaisseur) supérieur à 5, de préférence supérieur à 10, et dont la largeur est préférentiellement au moins égale à 3 mm, plus préférentiellement au moins égale à 5 mm.

5 **[0154]** De préférence, l'élément de renfort non-métallique comprend au moins un brin multifilamentaire de monofilaments élémentaires. Préférentiellement, l'élément de renfort non métallique comprend plusieurs brins multifilamentaires de monofilaments élémentaires, ces brins multifilamentaires étant enroulés en hélice l'un autour de l'autre.

10 **[0155]** Préférentiellement, l'élément de renfort non-métallique est réalisé dans un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux textiles, les matériaux minéraux et les associations de ces matériaux.

15 **[0156]** Par définition, dans la présente demande, on entend par textile, de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en monofilament, fibre ou film 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.

**[0157]** Dans une variante, l'élément de renfort non-métallique est réalisé dans un matériau textile, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyamides, les polycétones, les alcools polyvinyliques, les celluloses et les associations de ces matériaux.

20 **[0158]** Parmi les polyesters, on citera par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

**[0159]** Parmi les polyamides, on citera les polyamides aliphatiques tels que les polyamides 4-6, 6, 6-6 (nylon), 11 ou 12 et les polyamides aromatiques tels que l'aramide.

25 **[0160]** Parmi les celluloses, on citera la cellulose naturelle comme artificielle, telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

**[0161]** Plus préférentiellement, l'élément de renfort non-métallique est réalisé dans un matériau textile choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyamides aliphatiques et les polyamides aromatiques et les associations de ces matériaux.

30 **[0162]** Dans une autre variante, l'élément de renfort non-métallique est réalisé dans un matériau minéral choisi dans le groupe constitué par les fibres de verre, les fibres de carbone et les associations de ces matériaux.

35 **[0163]** Dans un mode de réalisation, le corps élastomérique revêt directement la couche adhésive. Par corps revêtant « directement » un objet, on entend que le corps est au contact de l'objet sans qu'aucun autre objet, notamment une autre couche ne soit interposé entre les deux.

**[0164]** Dans un autre mode de réalisation, le composite comprend une couche élastomérique de liaison réalisée dans une composition élastomérique de liaison et revêtant directement la couche adhésive, la composition élastomérique de liaison comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères. Dans ce mode de réalisation, le corps élastomérique revêt donc directement la couche élastomérique de liaison.

**[0165]** Avantageusement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

**[0166]** Dans un mode de réalisation préféré, le ou les élastomères de la composition élastomérique de liaison est ou sont identiques au ou aux élastomères de la matrice élastomérique.

**[0167]** De préférence, la couche élastomérique de liaison forme une gaine autour de l'élément de renfort. Une telle gaine permet d'assurer un serrage mécanique de la couche élastomérique de liaison contre l'élément de renfort revêtu de la couche adhésive.

**[0168]** Dans un mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement l'élément de renfort non-métallique.

**[0169]** Dans un autre mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement une composition de cohésion imprégnant l'élément de renfort non-métallique. Les éléments de renfort ainsi imprégnés subissent ensuite le revêtement par la composition adhésive. De préférence, la composition de cohésion est à base d'un produit de réaction d'un isocyanate. Un tel produit de réaction est par exemple une urétidinedione, un isocyanurate ou bien un mélange de ces deux composés.

**[0170]** Par couche revêtant « directement » un objet, on entend que la couche est au contact de l'objet sans qu'aucun autre objet, notamment une autre couche ne soit interposé entre les deux.

**[0171]** Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le composite forme une courroie de transmission de puissance.

**[0172]** Avantageusement, la courroie de transmission de puissance comprend une couche d'entraînement mécanique agencée au contact du corps élastomérique, la couche d'entraînement mécanique étant pourvue de nervures.

**[0173]** De préférence, la couche d'entraînement est réalisée dans une composition élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère nitrile hydrogéné (HNBR), un élastomère nitrile (NBR), un polyéthylène chlorosulfoné avec groupements alkyles (ACSM), un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un polyisoprène de synthèse (IR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère

d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène-styrène (SIR), un copolymère de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

[0174] Avantageusement, l'élastomère de la composition élastomérique de la couche d'entraînement est choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR) et les mélanges de ces élastomères.

[0175] Plus préférentiellement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

### **[0176] PROCÉDE DE FABRICATION DU COMPOSITE ET D'UNE COURROIE DE TRANSMISSION DE PUISSANCE**

[0177] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un composite, comprenant les étapes suivantes :

1) agencer, à l'état cru, un empilement comportant, dans cet ordre :

- une première couche élastomérique réalisée dans un premier matériau élastomérique,
- au moins un élément de renfort revêtu d'une couche adhésive réalisée dans une composition adhésive, la composition adhésive comportant au moins une résine phénol-aldéhyde 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique,

- une deuxième couche élastomérique réalisée dans un deuxième matériau élastomérique, au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères,

2) mouler et réticuler l'empilement.

[0178] De préférence, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine d'au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

[0179] Dans un mode de réalisation préféré, le procédé comprend, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape d'imprégnation de l'élément de renfort par une

composition de cohésion.

**[0180]** Avantageusement, le procédé comprend, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape de revêtement de l'élément de renfort par la composition adhésive, cette étape de revêtement pouvant avantageusement être réalisée postérieurement à l'étape d'imprégnation précédemment décrite.

**[0181]** Dans un mode de réalisation, on agence chaque première et deuxième couche élastomérique directement au contact de la couche adhésive.

**[0182]** Dans un autre mode de réalisation, le procédé comprend, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape de revêtement de la couche adhésive directement par la composition élastomérique de liaison, cette étape étant implicitement réalisée postérieurement à l'étape de revêtement de l'élément de renfort par la composition adhésive. La composition élastomérique de liaison comprenant alors au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères.

**[0183]** Avantageusement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine de la composition élastomérique de liaison est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

**[0184]** L'étape de revêtement de la composition adhésive sur l'élément de renfort peut être réalisée selon toute méthode appropriée, notamment par toute technique d'enduction connue telle que par exemple pulvérisation, imprégnation par trempage, défilement dans un bain ou autre technique équivalente de dépôt de film de colle mince ou ultra-mince, ou encore par une combinaison d'une ou plusieurs de ces techniques.

**[0185]** Le poids d'extrait sec de la composition adhésive aqueuse déposée sur un kilogramme de l'élément de renfort est de préférence compris entre 5 et 100 g, plus préférentiellement entre 30 et 70 g, encore plus préférentiellement entre 40 et 60 g.

**[0186]** Dans un des modes de réalisation, préalablement à l'étape de revêtement de l'élément de renfort par la composition adhésive, on imprègne l'élément de renfort par une composition de cohésion.

**[0187]** Après l'étape précédemment décrite de revêtement de la composition adhésive, l'élément de renfort revêtu subit un premier traitement thermique visant à éliminer tout solvant ou eau, à une température comprise de préférence entre 110°C et 260°C, plus préférentiellement entre 130°C et 250°C, par exemple par traversée d'un four-tunnel, typiquement de plusieurs mètres de long, tels que ceux utilisés couramment pour le traitement thermique après encollage des éléments de renfort textiles revêtus d'une colle RFL.

**[0188]** Puis, le matériau anhydre ainsi obtenu subit un second traitement thermique pour

terminer la réticulation de la composition adhésive, préférentiellement conduit à l'air dans un four tunnel tel que décrit ci-dessus. La température de traitement est de préférence comprise entre 150°C et 350°C. Les durées de traitement sont de quelques secondes à quelques minutes selon les cas (par exemple entre 10 s et 10 min).

5 **[0189]** L'homme du métier saura ajuster, le cas échéant, la température et la durée du traitement thermique ci-dessus, en fonction des conditions particulières de mise en œuvre de l'invention, notamment de la nature exacte de l'élément de renfort, en particulier selon que l'on traite des monofilaments, des brins multifilamentaires, des assemblages de brins multifilamentaires ou des films. En particulier, l'homme du métier aura avantage à réaliser des balayages en température  
10 et durée de traitement, de manière à rechercher, par approches successives, les conditions opératoires conduisant aux meilleurs résultats d'adhésion, pour chaque mode de réalisation particulier de l'invention.

**[0190]** Dans le mode de réalisation comprenant une étape de revêtement de la couche adhésive par une couche de liaison, cette étape de revêtement directe de la couche adhésive par la  
15 composition élastomérique de liaison peut être réalisée par toute technique connue de revêtement telle que par exemple l'imprégnation par trempage, l'imprégnation par badigeon, la cémentation ou encore par une combinaison d'une ou plusieurs de ces techniques. Très préférentiellement, on revêt directement la couche adhésive de la composition élastomérique de liaison par extrusion d'une gaine de la composition élastomérique de liaison autour de l'élément  
20 de renfort revêtu de la couche adhésive. L'extrusion de la gaine autour de la couche adhésive permet d'assurer une bonne cohésion entre la gaine et la composition adhésive, améliorant l'endurance du composite final.

**[0191]** Dans un mode de réalisation particulier, lors de l'étape d'agencement de l'empilement, on empile, après la deuxième couche élastomérique, une troisième couche élastomérique réalisée  
25 dans un troisième matériau élastomérique.

**[0192]** Avantageusement, le troisième matériau élastomérique est réalisé dans une composition élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère nitrile hydrogéné (HNBR), un élastomère nitrile (NBR), un polyéthylène chlorosulfoné avec groupements alkyles (ACSM), un  
30 élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un polyisoprène de synthèse (IR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène-styrène (SIR), un copolymère de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

**[0193]** De préférence, l'élastomère de la composition élastomérique du troisième matériau  
35 élastomérique est choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel

(NR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR) et les mélanges de ces élastomères.

**[0194]** Plus préférentiellement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

5 **[0195]** L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une courroie de transmission de puissance comprenant les étapes suivantes :

1) agencer, à l'état cru, un empilement comportant, dans cet ordre :

- une première couche élastomérique réalisée dans un premier matériau élastomérique,
- au moins un élément de renfort revêtu d'une couche adhésive réalisée dans une composition adhésive, la composition adhésive comportant au moins une résine phénol-aldéhyde à base :

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

15

- d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique,

20

- une deuxième couche élastomérique réalisée dans un deuxième matériau élastomérique, au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène et les mélanges de ces élastomères,

25

- une troisième couche élastomérique d'entraînement mécanique agencée au contact de la deuxième couche élastomérique réalisée dans un troisième matériau élastomérique,

2) mouler et réticuler l'empilement.

**[0196]** Les caractéristiques décrites ci-dessus s'appliquent tout autant au procédé de fabrication du composite qu'au procédé de fabrication de la courroie de transmission.

**[0197]** De préférence, on moule et on réticule l'empilement de façon à ménager dans la troisième couche des nervures d'entraînement mécanique.

30

### **[0198] EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION ET TESTS COMPARATIFS**

**[0199]** On a représenté sur la figure 1 un composite selon l'invention formant une courroie de transmission de puissance P. La courroie de transmission de puissance P est destinée à l'entraînement en rotation d'un organe quelconque. La courroie de transmission de puissance P comprend un corps élastomérique 20 réalisé dans une matrice élastomérique et dans lequel sont noyés des éléments de renfort revêtus R. La courroie de transmission de puissance P comprend

35

également une couche 22 d'entraînement mécanique agencée au contact du corps élastomérique 20. La couche d'entraînement mécanique 22 est pourvue de plusieurs nervures 24 s'étendant chacune selon une direction générale Y sensiblement perpendiculaire à une direction longitudinale X de la courroie P. Chaque nervure 24 présente une forme trapézoïdale en section transversale. Les directions générales des nervures 24 sont sensiblement parallèles entre elles. Les nervures 24 s'étendent sur toute la longueur de la courroie P. Ces nervures 24 sont destinées à être engagées dans des gorges ou des rainures de forme complémentaire, par exemple portées par des poulies sur lesquelles la courroie est destinée à être montée.

**[0200]** Le corps élastomérique 20 est formé d'une part par une première couche élastomérique 26 réalisée dans un premier matériau élastomérique et d'autre part par une deuxième couche élastomérique 28 réalisée dans un deuxième matériau élastomérique. La couche d'entraînement mécanique 22 est formée par une troisième couche réalisée dans un troisième matériau élastomérique.

**[0201]** Chaque premier et deuxième matériau élastomérique comprend une charge renforçante, ici du noir de carbone (10 à 100 pce), un sel métallique d'acide organique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé, ici du monométhacrylate de zinc (2 à 50 pce), un agent de dispersion de la charge renforçante (1 à 10 pce), un antioxydant (0,5 à 8 pce), un peroxyde organique (0,5 à 8 pce), un co-agent de réticulation (0,5 à 5 pce en poids) et un plastifiant (1 à 20 pce en poids).

**[0202]** Au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques, et donc le corps élastomérique 20, comprend également au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères. En l'espèce, chaque premier et deuxième matériau élastomérique comprend un mélange de caoutchouc naturel (NR) et d'un copolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM), la proportion de caoutchouc naturel étant inférieure à 30 pce.

**[0203]** Le troisième matériau élastomérique est réalisé dans une composition élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère nitrile hydrogéné (HNBR), un élastomère nitrile (NBR), un polyéthylène chlorosulfoné avec groupements alkyles (ACSM), un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un polyisoprène de synthèse (IR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène-styrène (SIR), un copolymère de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères. En l'espèce, l'élastomère de la composition élastomérique du troisième matériau élastomérique est choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR) et les mélanges de ces élastomères. Ici, l'élastomère de la composition élastomérique du troisième matériau

élastomérique est un élastomère de type éthylène alpha oléfine, par exemple un copolymère d'éthylène-propylène (EPM), un copolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM) ou un mélange de ces copolymères.

**[0204]** On a représenté sur les figures 2A et 2B deux variantes d'éléments de renfort R revêtus conformes à l'invention. On a représenté, sur la figure 2A, un élément de renfort R comprenant un élément de renfort 10 imprégné d'une composition de cohésion 12 décrite ci-dessous, revêtue directement d'une couche 14 adhésive réalisée dans une composition adhésive C1 décrite ci-dessous. L'élément de renfort 10 comprend plusieurs brins multifilamentaires de monofilaments élémentaires 18, ici des monofilaments en polyamide, en l'espèce du nylon 4-6. A la différence de l'élément de renfort R de la figure 1A, l'élément de renfort de la figure 1B est dépourvu de composition de cohésion 12. Dans ces variantes des figures 2A et 2B, le corps élastomérique 20 revêt directement la couche adhésive 14.

**[0205]** On a représenté sur les figures 3A et 3B deux autres variantes d'éléments de renfort R revêtus. A la différence des éléments de renfort R revêtus des figures 2A et 2B, les éléments de renfort R revêtus des figures 3A et 3B comprennent une couche élastomérique 16 de liaison revêtant directement la couche adhésive 14. Dans ces variantes des figures 3A et 3B, le corps élastomérique 20 revêt directement la couche élastomérique de liaison 16. La composition élastomérique de liaison comprend au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères. En l'espèce, la composition élastomérique de liaison comprend un mélange de caoutchouc naturel (NR) et d'un copolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM), la proportion de caoutchouc naturel étant inférieur à 30 pce.

**[0206]** On va maintenant décrire un procédé de fabrication de la courroie P que ce soit dans le cas des variantes des figures 2A, 2B ou 3A, 3B des éléments de renfort revêtus R.

**[0207]** Tout d'abord, pour les éléments de renfort revêtus R des figures 2A et 3A, le procédé comprend une étape d'imprégnation de chaque élément de renfort 10 par la composition de cohésion 12. Pour ce faire, on fait défiler l'élément de renfort 10 dans un bain généralement à base d'isocyanate dans un solvant, par exemple à base de toluène.

**[0208]** Puis, le procédé comprend une étape de revêtement de l'élément de renfort par la composition adhésive C1. Pour ce faire, on fait défiler les éléments de renforts dans la composition adhésive C0 ou C1, puis on sèche les éléments de renfort ainsi revêtus dans un four de séchage à 140 °C pendant 30 s. Puis la composition adhésive est réticulée par passage des éléments de renforts revêtus dans un four de traitement à 240 °C pendant 30 s.

**[0209]** Puis, pour les éléments de renfort revêtus R des figures 3A et 3B, lors d'une étape ultérieure, le procédé comprend une étape de revêtement de la couche adhésive directement par une composition élastomérique de liaison. En l'espèce, on revêt directement la couche

adhésive C1 de la composition élastomérique de liaison par extrusion d'une gaine de la composition élastomérique de liaison autour de l'élément de renfort revêtu de la couche la couche adhésive. On obtient alors des éléments de renfort revêtus de la couche adhésive réalisée dans la composition adhésive, la couche adhésive étant revêtue directement de la couche élastomérique de liaison réalisée dans la composition élastomérique de liaison. La couche élastomérique de liaison forme alors une gaine autour de l'élément de renfort.

[0210] Ensuite, on agence à l'état cru, c'est-à-dire à l'état non réticulé, un empilement comportant dans cet ordre :

- la première couche élastomérique 26 réalisée dans le premier matériau élastomérique,
- plusieurs éléments de renforts R tels que décrits ci-dessus,
- la deuxième couche élastomérique 28 réalisée dans le deuxième matériau élastomérique,
- la troisième couche élastomérique 22 au contact de la deuxième couche élastomérique 28 et réalisée dans le troisième matériau élastomérique.

[0211] Puis, après cette étape d'agencement, on manipule l'empilement à l'état cru et on le place dans un moule. On moule et on réticule alors l'empilement précédemment obtenu. On obtient alors la courroie P de la figure 1.

#### [0212] Test de déchaussement

[0213] On a fabriqué plusieurs éprouvettes permettant d'évaluer la qualité de la liaison entre la matrice élastomérique ou la couche de liaison et l'élément de renfort revêtu. Lors de ce test de déchaussement, on mesure la force nécessaire pour extraire des tronçons d'éléments de renfort revêtus de la matrice élastomérique ou de la couche de liaison.

[0214] Pour cela, deux compositions adhésives aqueuses ont été préparées, l'une conformément à l'invention (notée ci-après C1) et une non conformément à l'invention (composition témoin notée ci-après C0). Leurs formulations (exprimées en pourcentage en poids) sont présentées dans le tableau 1 annexé. Les quantités répertoriées dans ce tableau sont celles des constituants à l'état sec, ramenées à un total de 100 parties en poids de composition adhésive aqueuse (c'est-à-dire les constituants plus l'eau).

[0215] La composition témoin C0 est une colle RFL classique.

[0216] La composition C1 comporte au moins une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins :

- 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

**[0217]** Concernant le polyphénol aromatique, le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres. Les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle sont non substituées. Le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué. Ici, le polyphénol comprend un unique noyau aromatique et ce noyau aromatique est un noyau benzénique. Le polyphénol est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, les résines pré-condensées à partir d'au moins un de ces polyphénols aromatiques et les mélanges de ces composés. Ici, il s'agit du phloroglucinol.

**[0218]** Concernant l'aldéhyde, le noyau aromatique est porteur de la fonction aldéhyde. L'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, de préférence l'aldéhyde aromatique est choisi parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. L'aldéhyde aromatique est un polyaldéhyde aromatique dans lequel le noyau aromatique est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes, ici deux exactement. Le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique. Plus préférentiellement ici, l'aldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

**[0219]** La composition adhésive comprend également un latex d'élastomère insaturé comprenant un ou plusieurs élastomères. En l'espèce, les élastomères insaturés du latex sont des élastomères diéniques, choisi de préférence dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène, les élastomères de type éthylène alpha oléfine, les élastomères polychloroprène et les mélanges de ces élastomères. Ici, il s'agit d'un mélange NR/SBR/VP-SBR.

[0220] Tableau 1

Compositions adhésives	C0	C1
Aldéhyde :		
Formaldéhyde (1)	0.9	-
1,4-benzènedicarboxaldéhyde (2)	-	0.9
Polyphénol :		
Résorcinol (3)	1.7	-
Phloroglucinol (4)	-	1.7
Hydroxyde de sodium (5)	0.2	0.2
Latex d'élastomères :		
NR (6)	6.4	6.4
SBR (7)	3.2	3.2
VP-SBR (8)	6.4	6.4
Ammoniaque (9)	0.5	0.5
Poids total d'extrait sec de composition adhésive	19.3	19.3
Poids d'eau	80.7	80.7
<b>Tests d'adhésion</b>		
F <sub>max</sub> à 20°C	100	120
F <sub>max</sub> à 120 °C	100	116

- (1) Formol (de la société Caldic ; dilué à 36%) ;  
 (2) 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%) ;  
 (3) Résorcinol (de la société Sumitomo ; de pureté 99.5%) ;  
 (4) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;  
 (5) Hydroxyde de sodium (de la société Aldrich ; dilué à 30%) ;  
 (6) Latex NR (« Trang Latex » de la société Bee tex ; dilué à 61% en poids) ;  
 (7) Latex SBR (« Encord-201 » de la société Jubilant ; dilué à 41% en poids) ;  
 (8) Latex Vinylpyridine-styrène-butadiène (« VP 106S » de Eliokem ; dilué à 41%) ;  
 (9) Ammoniaque (de la société Aldrich ; diluée à 21%).

[0221] A partir de ces deux compositions adhésives, on a préparé plusieurs éléments de renforts revêtus R01, R02, R11 et R12 dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

[0222] Chaque élément de renfort est un élément de renfort non-métallique comprenant trois brins multifilamentaires de monofilaments élémentaires de titre de 2350 tex assemblés ensembles selon une torsion de 125 tours.m<sup>-1</sup>. Chaque élément de renfort est réalisé dans un matériau textile, ici un polyamide aliphatique, en l'espèce du nylon 4-6.

[0223] Comme indiqué dans le tableau 2, les éléments de renforts R01 et R11 sont imprégnés

d'une composition de cohésion qui est ultérieurement elle-même directement revêtue de la couche de composition adhésive respectivement C0 et C1. En l'espèce, la composition de cohésion est à base d'un produit de réaction d'au moins un isocyanate, ici ce produit de réaction est un isocyanurate. Comme indiqué dans le tableau 2, les éléments de renfort R02 et R12 sont dépourvus de la composition de cohésion.

**[0224]** Chaque élément de renfort R01, R02, R11 et R12 est revêtu d'une couche adhésive C0 ou C1 réalisée dans une composition adhésive et revêtant soit directement l'élément de renfort directement pour les éléments de renfort R02 et R12, soit directement la composition de cohésion imprégnant l'élément de renfort pour les éléments de renfort R01 et R11.

**[0225] Tableau 2**

	R01	R02	R11	R12
Composition de cohésion	Oui	Non	Oui	Non
Composition adhésive	C0	C0	C1	C1

**[0226]** Puis, on a réalisé cinq éprouvettes E1 à E5 dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 3 ci-dessous. Afin de réaliser chaque éprouvette, on a noyé chaque élément de renfort revêtu R01, R02, R11 et R12 dans une matrice élastomérique identique à celle décrite précédemment (sauf pour l'éprouvette E5 pour laquelle le seul élastomère de la matrice élastomérique est du caoutchouc naturel). Puis, on a moulé et réticulé l'éprouvette. Plus précisément, chaque éprouvette est un bloc constitué de deux plaques de la matrice élastomérique de dimensions 200 mm par 4,5 mm et d'épaisseur 3,5 mm, appliquées l'une sur l'autre avant réticulation (l'épaisseur du bloc résultant est alors de 7 mm). C'est lors de la confection de ce bloc que les éléments de renfort revêtus de la composition adhésive sont noyés dans la matrice élastomérique, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une extrémité d'élément de renfort de longueur suffisante pour la traction ultérieure. Le bloc comportant les éléments de renfort est alors placé dans un moule adapté puis cuit sous pression. La température et la durée de réticulation sont adaptées aux conditions de tests visées et laissées à l'initiative de l'homme de l'art ; à titre d'exemple, dans le cas présent, la réticulation du bloc est réalisée à 160°C pendant 15 min.

**[0227]** A l'issue de la réticulation, l'éprouvette ainsi constituée est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tester chaque bloc, à une vitesse et une température données (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et 20°C ou 120°C). On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage (notée  $F_{max}$ ) pour arracher les éléments de renfort de l'éprouvette. Une valeur supérieure à celle de l'éprouvette témoin E1, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une

force d'arrachage supérieure à celle de l'éprouvette témoin. Les résultats des tests effectués sur les éprouvettes sont résumés dans le tableau 3 ci-dessous.

**[0228] Tableau 3**

	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>Composition de cohésion</b>	Oui	Non	Oui	Non	Non
<b>Composition adhésive</b>	C0	C0	C1	C1	C0
<b>Élément de renfort</b>	R01	R02	R11	R12	R02
<b>Elastomère du matériau élastomérique</b>	EPDM/NR	EPDM/NR	EPDM/NR	EPDM/NR	NR
<b>Fmax à 20°C</b>	100	73	156	115	80

5

**[0229]** Ces essais démontrent que :

- Par rapport à une composition adhésive de type RFL C0, le composite selon l'invention utilisant une composition adhésive C1 présente une force d'arrachage significativement plus élevée, que ce soit avec ou sans composition de cohésion.
- La composition adhésive C1 permet d'obtenir, dans un composite dont les éléments de renfort revêtus sont dépourvus de composition de cohésion revêtant directement l'élément de renfort, un niveau d'adhésion supérieur par rapport à un composite dont les éléments de renfort sont directement revêtus d'une composition de cohésion, elle-même revêtue de la couche de composition adhésive de type RFL. En d'autres termes, la composition C1 permet de s'affranchir de la composition de cohésion avec des performances supérieures.
- Alors que dans le cas d'un matériau élastomérique n'utilisant pas d'élastomère de type éthylène alpha oléfine, ici du caoutchouc naturel, l'utilisation de la composition adhésive permet de maintenir le niveau d'adhésion, l'utilisation d'un matériau élastomérique comprenant un élastomère de type éthylène alpha oléfine permet, de manière inattendue, un gain en adhésion d'environ 50% dans le cas d'un élément de renfort revêtu directement par une composition de cohésion et d'une couche adhésive (comparaison entre R01 et R11) et d'environ 60% dans le cas d'un élément de renfort revêtu directement par la couche de composition adhésive (comparaison entre R02 et R12).

10

15

20

25

**[0230]** L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits précédemment.

**[0231]** On pourra également envisager d'exploiter un composite dans lequel l'élément de renfort est métallique. Ainsi, l'élément de renfort métallique comprendrait un ou plusieurs monofilaments

5 élémentaires métalliques comprenant chacun une âme en acier. Dans un mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. Dans un autre mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement une couche d'un revêtement métallique revêtant directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique. Le métal de la couche du revêtement métallique revêtant directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique est choisi parmi le zinc, le cuivre, l'étain et les alliages de ces métaux. Avantageusement, la couche adhésive revêt directement une couche intermédiaire d'adhésion non métallique revêtant l'âme en acier du ou de chaque monofilament élémentaire métallique.

### Revendications

1. Composite (P1, P2) comprenant :
  - au moins un élément de renfort (10),
  - 5 - une couche adhésive (14) réalisée dans une composition adhésive et revêtant l'élément de renfort (10),
  - un corps élastomérique (20) réalisé dans une matrice élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères et  
10 dans lequel est noyé l'élément de renfort (10) revêtu de la couche adhésive (14), le composite (P1, P2) étant **caractérisé en ce que** la composition adhésive comporte au moins une résine phénol-aldéhyde à base:
    - d'au moins un polyphénol aromatique comprenant au moins un noyau  
15 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction  
aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.
2. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel le noyau  
20 aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.
3. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle sont non substituées.
4. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
25 dans lequel le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.
5. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel 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  
30 d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.
6. Composite (P1, P2) 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.
7. Composite (P1, P2) selon la revendication 5 ou 6, dans lequel les deux  
35 positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

8. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

9. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

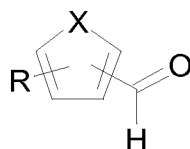
10. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, les résines pré-condensées à partir d'au moins un de ces polyphénols aromatiques et les mélanges de ces composés.

11. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est porteur de la fonction aldéhyde.

12. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'aldéhyde aromatique est un polyaldéhyde aromatique dans lequel le noyau aromatique est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes.

13. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par un noyau benzénique et un noyau furanique, de préférence le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique.

14. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'aldéhyde aromatique est de formule générale (A):



(A)

dans laquelle

25 X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO.

15. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, de préférence l'aldéhyde aromatique est choisi parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les

mélanges de ces composés, plus préférentiellement l'aldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

16. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué  
5 par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

17. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition adhésive comprend au moins un latex d'élastomère insaturé.

18. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel  
10 l'élastomère insaturé du latex est un élastomère diénique, choisi de préférence dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène, les élastomères de type éthylène alpha oléfine, les élastomères polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères.

19. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel  
15 l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

20. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
20 dans lequel la matrice élastomérique comprend une charge renforçante.

21. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la matrice élastomérique comprend un sel métallique d'acide organique  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé.

22. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédente,  
25 dans lequel l'élément de renfort (10) est non-métallique.

23. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel l'élément de renfort non-métallique (10) comprend au moins un brin multifilamentaire de monofilaments élémentaires (18).

24. Composite (P1, P2) selon la revendication 22 ou 23, dans lequel l'élément de  
30 renfort non-métallique (18) est réalisé dans un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux textiles, les matériaux minéraux et les associations de ces matériaux.

25. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans lequel l'élément de renfort non-métallique (18) est réalisé dans un matériau textile, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polyesters, les polyamides, les  
35 polycétones, les alcools polyvinyliques, les celluloses et les associations de ces matériaux.

26. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel le corps élastomérique (20) revêt directement la couche adhésive (14).

27. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, comprenant une couche élastomérique de liaison (16) réalisée dans une composition élastomérique de liaison et revêtant directement la couche adhésive (14), la composition élastomérique de liaison comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères.

28. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

29. Composite (P1, P2) selon la revendication 27 ou 28, dans lequel le ou les élastomères de la composition élastomérique de liaison est ou sont identiques au ou aux élastomères de la matrice élastomérique.

30. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, dans lequel la couche élastomérique de liaison (16) forme une gaine autour de l'élément de renfort (10).

31. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans lequel la couche adhésive (14) revêt directement l'élément de renfort non-métallique (10).

32. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, dans lequel la couche adhésive (14) revêt directement une composition de cohésion imprégnant l'élément de renfort non-métallique (18).

33. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel la composition de cohésion est à base d'un produit de réaction d'au moins un isocyanate.

34. Composite (P1, P2) selon l'une quelconque des revendications précédentes, formant une courroie de transmission de puissance.

35. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, comprenant une couche d'entraînement mécanique (22) agencée au contact du corps élastomérique (20), la couche d'entraînement mécanique étant pourvue de nervures (24).

36. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel la couche d'entraînement (22) est réalisée dans une composition élastomérique comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère nitrile hydrogéné (HNBR), un élastomère nitrile (NBR), un polyéthylène chlorosulfoné avec groupements alkyles (ACSM), un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un polyisoprène

de synthèse (IR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène-styrène (SIR), un copolymère de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

37. Composite (P1, P2) selon la revendication précédente, dans lequel  
5 l'élastomère de la composition élastomérique de la couche d'entraînement (22) est choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR), un polybutadiène (BR), un caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène-styrène (SBR) et les mélanges de ces élastomères.

38. Composite (P1, P2) selon la revendication 36 ou 37, dans lequel l'élastomère  
10 de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

39. Procédé de fabrication d'un composite (P1, P2), **caractérisé en ce que le**  
procédé comprend les étapes suivantes :

15 1) agencer, à l'état cru, un empilement comportant, dans cet ordre :

- une première couche élastomérique (26) réalisée dans un premier matériau élastomérique,

- au moins un élément de renfort (10) revêtu d'une couche adhésive (14) réalisée dans une composition adhésive, la composition adhésive comportant au moins  
20 une résine phénol-aldéhyde 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

25 - d'au moins un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique,

- une deuxième couche élastomérique (28) réalisée dans un deuxième matériau élastomérique, au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un  
30 élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères,

2) mouler et réticuler l'empilement.

40. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de  
35 ces copolymères.

41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, comprenant, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape d'imprégnation de l'élément de renfort (10) par une composition de cohésion.

42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, comprenant, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape de revêtement de l'élément de renfort (10) par la composition adhésive.

43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 42, dans lequel on agence chaque première et deuxième couche élastomérique directement au contact de la couche adhésive (14).

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 42, comprenant, préalablement à l'étape d'agencement de l'empilement, une étape de revêtement de la couche adhésive (14) directement par une composition élastomérique de liaison, la composition élastomérique de liaison comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères.

45. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.

46. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel on revêt directement la couche adhésive (14) de la composition élastomérique de liaison par extrusion d'une gaine (16) de la composition élastomérique de liaison autour de l'élément de renfort (10) revêtu de la couche adhésive (14).

47. Procédé de fabrication d'une courroie de transmission de puissance (P1, P2) **caractérisé en ce que** le procédé comprend les étapes suivantes :

1) agencer, à l'état cru, un empilement comportant, dans cet ordre :

- une première couche élastomérique (26) réalisée dans un premier matériau élastomérique,

- au moins un élément de renfort (10) revêtu d'une couche adhésive (14) réalisée dans une composition adhésive, la composition adhésive comportant au moins une résine phénol-aldéhyde 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 aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique,
  - une deuxième couche élastomérique (28) réalisée dans un deuxième matériau élastomérique, au moins l'un des premier et deuxième matériaux élastomériques comprenant au moins un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène (CR) et les mélanges de ces élastomères,
  - une troisième couche élastomérique d'entraînement mécanique (22) agencée au contact de la deuxième couche élastomérique (28) réalisée dans un troisième matériau élastomérique,
- 2) mouler et réticuler l'empilement.

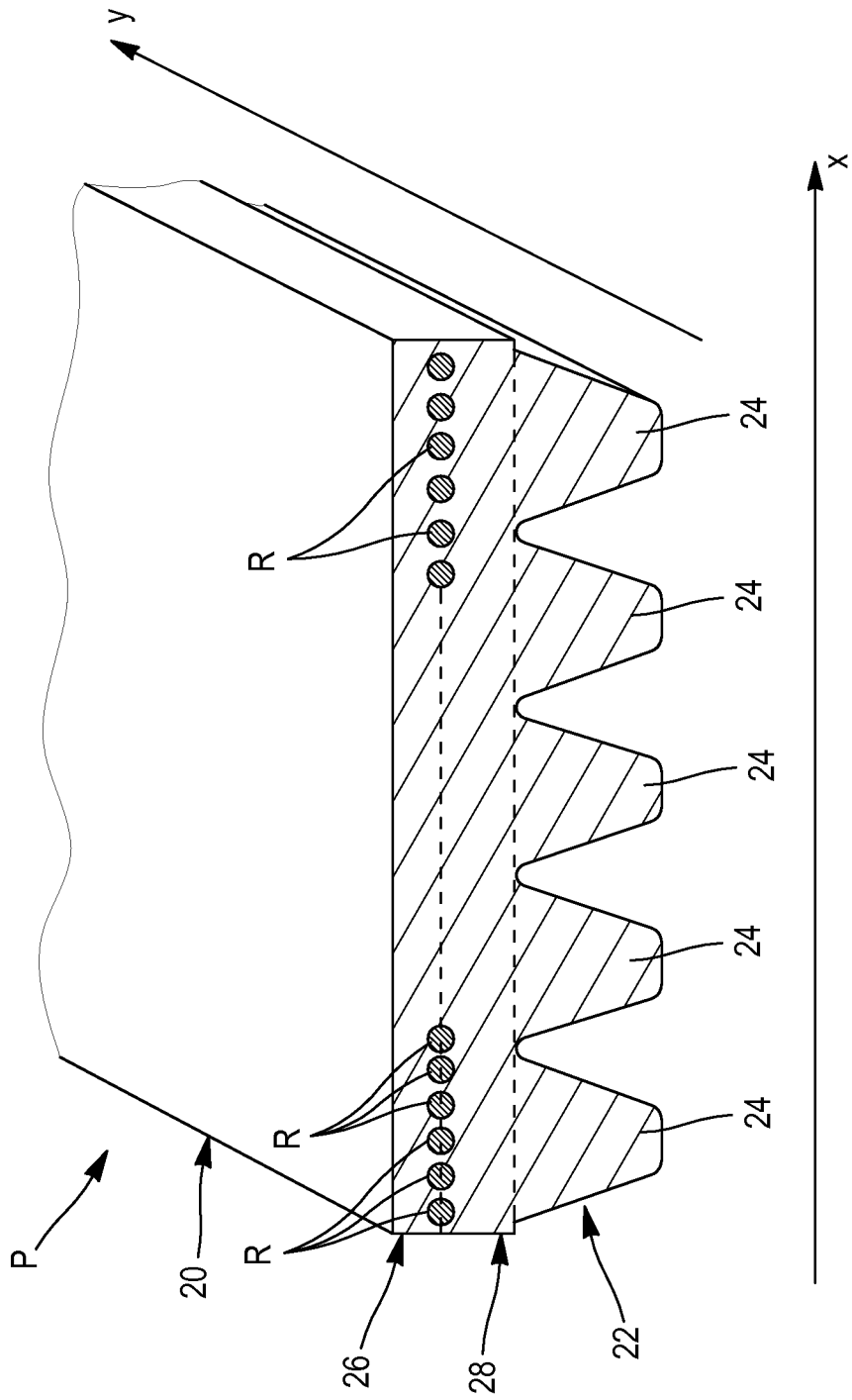


FIG. 1

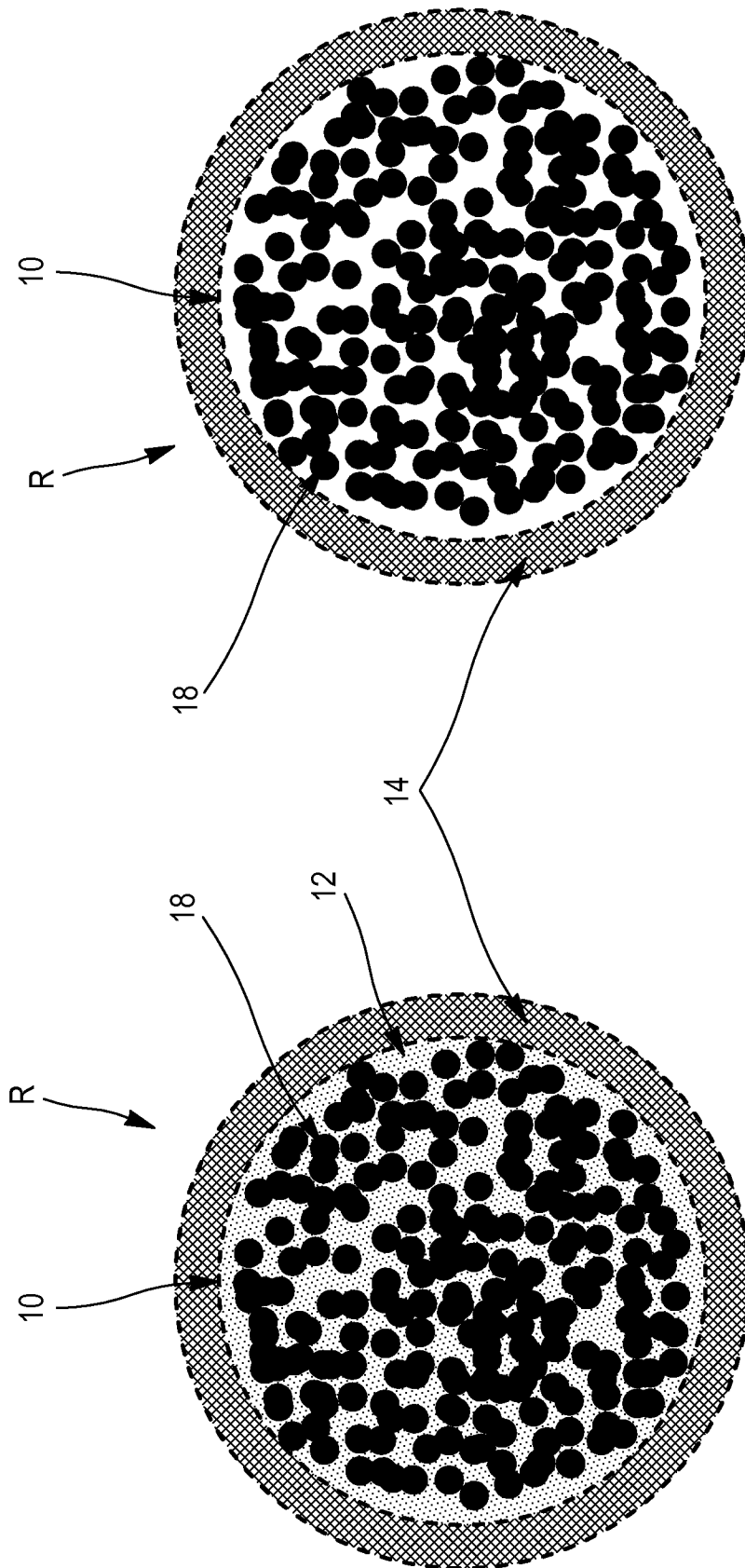


FIG. 2B

FIG. 2A

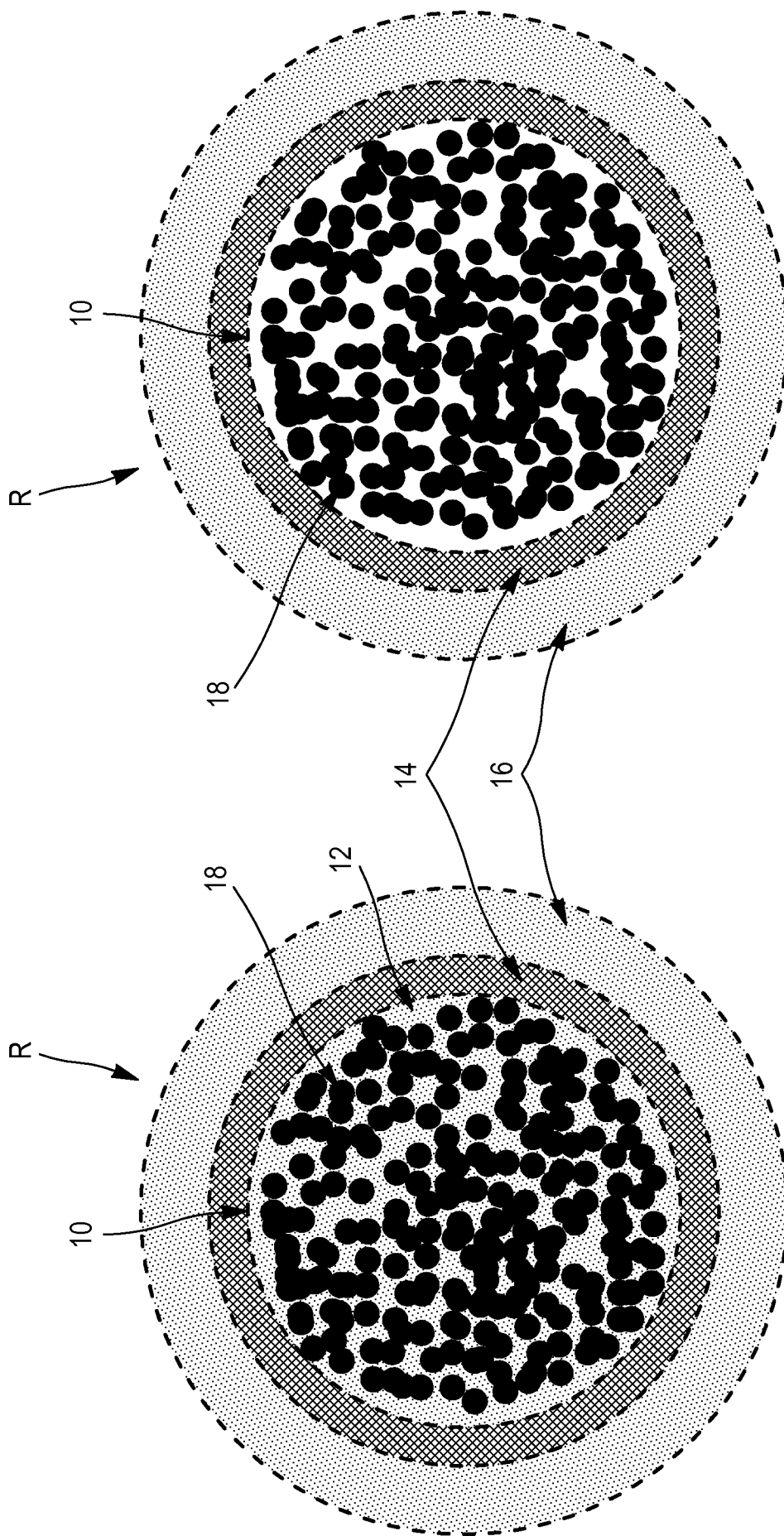


FIG. 3B

FIG. 3A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/051228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C08J5/06 B29D29/10 B32B37/12 C09J109/10 C09J161/12  
 C08L23/16 F16G1/08  
 ADD.  
 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)  
 C08J B29D B32B C09J C08L F16G

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.
Y A	FR 2 978 770 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 8 February 2013 (2013-02-08) page 3, line 24 - page 4, line 16 page 6, line 34 - line 37 page 7, line 26 - line 40 page 9, line 28 - line 37 claims 1, 14; examples 1-3 -----	1-26, 31-43,47  27-30, 44-46
Y A	WO 2014/111440 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 July 2014 (2014-07-24) abstract examples 1-4; table 1 page 4, line 20 - line 24 -----	1-26, 31-43,47  27-30, 44-46
	-/--	

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  16 August 2017	Date of mailing of the international search report  24/08/2017
---	--

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  Meiser, Wibke
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/051228

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5 891 561 A (KINOSHITA TAKASHI [JP] ET AL) 6 April 1999 (1999-04-06) abstract column 2, line 32 - line 37 column 4, line 5 - line 23 column 5, line 10 - line 24 examples 1-4; table 3 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
Y	FR 3 017 071 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 August 2015 (2015-08-07) abstract page 6, line 30 - page 11, line 6 page 11, line 31 - page 14, line 8 examples 1-17 -----	1-26, 31-43,47
Y A	WO 2012/112240 A1 (MILLIKEN & CO [US]; LI SHULONG [US]) 23 August 2012 (2012-08-23) abstract page 33, line 4 - line 8 page 37, line 16 - page 38, line 3; example 3 claims 1-27 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
Y	EP 0 964 030 A1 (HUTCHINSON [FR]) 15 December 1999 (1999-12-15) paragraph [0009] - paragraph [0013]; claim 1 -----	16,19-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2017/051228
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2978770	A1	08-02-2013	CN 103748186 A	23-04-2014
			EP 2739692 A1	11-06-2014
			FR 2978770 A1	08-02-2013
			JP 5990825 B2	21-09-2016
			JP 2014528970 A	30-10-2014
			KR 20140057566 A	13-05-2014
			US 2014235125 A1	21-08-2014
			WO 2013017422 A1	07-02-2013
WO 2014111440	A2	24-07-2014	FR 3000963 A1	18-07-2014
			WO 2014111440 A2	24-07-2014
US 5891561	A	06-04-1999	JP H09158989 A	17-06-1997
			US 5891561 A	06-04-1999
FR 3017071	A1	07-08-2015	CN 105940074 A	14-09-2016
			EP 3102646 A1	14-12-2016
			FR 3017071 A1	07-08-2015
			JP 2017506706 A	09-03-2017
			US 2017166011 A1	15-06-2017
			WO 2015118044 A1	13-08-2015
WO 2012112240	A1	23-08-2012	CN 102644201 A	22-08-2012
			EP 2675839 A1	25-12-2013
			WO 2012112240 A1	23-08-2012
EP 0964030	A1	15-12-1999	DE 69900276 D1	18-10-2001
			DE 69900276 T2	27-06-2002
			EP 0964030 A1	15-12-1999
			ES 2164483 T3	16-02-2002
			FR 2779731 A1	17-12-1999
			JP 3580727 B2	27-10-2004
			JP 2000026674 A	25-01-2000
			US 6251977 B1	26-06-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051228

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08J5/06 B29D29/10 B32B37/12 C09J109/10 C09J161/12 C08L23/16 F16G1/08 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J B29D B32B C09J C08L F16G 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y A	FR 2 978 770 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 8 février 2013 (2013-02-08) page 3, ligne 24 - page 4, ligne 16 page 6, ligne 34 - ligne 37 page 7, ligne 26 - ligne 40 page 9, ligne 28 - ligne 37 revendications 1, 14; exemples 1-3 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
Y A	WO 2014/111440 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 juillet 2014 (2014-07-24) abrégé exemples 1-4; tableau 1 page 4, ligne 20 - ligne 24 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 août 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/08/2017
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 Meiser, Wibke

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y A	US 5 891 561 A (KINOSHITA TAKASHI [JP] ET AL) 6 avril 1999 (1999-04-06) abrégé colonne 2, ligne 32 - ligne 37 colonne 4, ligne 5 - ligne 23 colonne 5, ligne 10 - ligne 24 exemples 1-4; tableau 3 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
Y	FR 3 017 071 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 7 août 2015 (2015-08-07) abrégé page 6, ligne 30 - page 11, ligne 6 page 11, ligne 31 - page 14, ligne 8 exemples 1-17 -----	1-26, 31-43,47
Y A	WO 2012/112240 A1 (MILLIKEN & CO [US]; LI SHULONG [US]) 23 août 2012 (2012-08-23) abrégé page 33, ligne 4 - ligne 8 page 37, ligne 16 - page 38, ligne 3; exemple 3 revendications 1-27 -----	1-26, 31-43,47 27-30, 44-46
Y	EP 0 964 030 A1 (HUTCHINSON [FR]) 15 décembre 1999 (1999-12-15) alinéa [0009] - alinéa [0013]; revendication 1 -----	16,19-21

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051228

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2978770	A1	08-02-2013	CN 103748186 A	23-04-2014
			EP 2739692 A1	11-06-2014
			FR 2978770 A1	08-02-2013
			JP 5990825 B2	21-09-2016
			JP 2014528970 A	30-10-2014
			KR 20140057566 A	13-05-2014
			US 2014235125 A1	21-08-2014
			WO 2013017422 A1	07-02-2013
-----				
WO 2014111440	A2	24-07-2014	FR 3000963 A1	18-07-2014
			WO 2014111440 A2	24-07-2014
-----				
US 5891561	A	06-04-1999	JP H09158989 A	17-06-1997
			US 5891561 A	06-04-1999
-----				
FR 3017071	A1	07-08-2015	CN 105940074 A	14-09-2016
			EP 3102646 A1	14-12-2016
			FR 3017071 A1	07-08-2015
			JP 2017506706 A	09-03-2017
			US 2017166011 A1	15-06-2017
			WO 2015118044 A1	13-08-2015
-----				
WO 2012112240	A1	23-08-2012	CN 102644201 A	22-08-2012
			EP 2675839 A1	25-12-2013
			WO 2012112240 A1	23-08-2012
-----				
EP 0964030	A1	15-12-1999	DE 69900276 D1	18-10-2001
			DE 69900276 T2	27-06-2002
			EP 0964030 A1	15-12-1999
			ES 2164483 T3	16-02-2002
			FR 2779731 A1	17-12-1999
			JP 3580727 B2	27-10-2004
			JP 2000026674 A	25-01-2000
			US 6251977 B1	26-06-2001
-----				