(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 115 541**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **20 10880**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 J 5/04*** *(2020.12), C 08 C 19/06, C 08 L 15/00, C 08 K 7/04, C 08 K 3/36, C 08 K 3/06, B 60 C 1/00*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

(54) Produit renforcé à base d'au moins un élément de renfort métallique et d'une composition de caoutchouc.

(22) **Date de dépôt :** 23.10.20.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.04.22 Bulletin 22/17.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 20.10.23 Bulletin 23/42.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** THUILLIEZ ANNE LISE, GAVARD LONCHAY ODILE, JEAN BAPTISTE DIT DOMINIQUE FRANCOIS et MAMMERI KAHINA.

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

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

FR 3 115 541 - B1

Description

Titre de l'invention : Produit renforcé à base d'au moins un élément de renfort métallique et d'une composition de caoutchouc.

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention est relative au domaine des produits en caoutchouc renforcés, en particulier à destination des bandages pneumatiques ou non pneumatiques, ainsi qu'aux articles comprenant de tels produits renforcés.

Art antérieur

[0002] Les nappes de renforcement des bandages pneumatiques ou des articles renforcés en caoutchouc comprennent habituellement une composition de caoutchouc, dite de calandrage, et des câbles de renforcement métalliques. La composition de calandrage doit bien évidemment présenter de bonnes propriétés d'adhésion aux câbles de renforcement métalliques, ainsi que des propriétés à rupture et des propriétés hystérétiques conférant aux nappes une bonne endurance et une faible résistance au roulement et ce, tout au long de la vie du pneumatique.

[0003] L'adhésion entre les câbles métalliques et le caoutchouc environnant est donc une propriété clé pour l'efficacité des nappes de renforcement des bandages pneumatiques ou des articles renforcés en caoutchouc. On connait de l'état de la technique des compositions d'enrobage comprenant un élastomère diénique, notamment du caoutchouc naturel, une charge renforçante, et un système de vulcanisation bien spécifique pour ces compositions. Ce système de vulcanisation comprend usuellement du soufre et de l'oxyde de zinc à des taux élevés, de l'acide stéarique à faible taux, un accélérateur de vulcanisation dit lent et un retardateur de vulcanisation. Dans ces systèmes, l'adhésion entre le mélange caoutchoutique et les câbles métalliques se crée via le phénomène de sulfuration de la surface laitonnée du câble. Ainsi, pour permettre au soufre de sulfurer les câbles métalliques avant d'être consommé par la vulcanisation, on utilise un retardateur de vulcanisation et un accélérateur de vulcanisation dit lent.

[0004] De nombreux travaux ont été réalisés par les manufacturiers de bandages pneumatiques pour améliorer une ou plusieurs des performances des compositions de calandrage, ainsi que leur pérennité.

[0005] Le document WO2016/058943 divulgue un produit renforcé comprenant une composition de caoutchouc enrobant des fils de renforcement gainés, cette composition étant à base d'un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de vulcanisation comprenant un accélérateur de vulcanisation dit « rapide » selon la terminologie définie ci-après dans la présente, cette composition présentant de bonnes propriétés de résistance au vieillissement.

[0006] Le document WO2019/122586 présente une composition substantiellement dépourvue de soufre moléculaire et comprenant un promoteur d'adhésion présentant de bonnes performances d'adhésion et de rigidité, cette composition pouvant être réticulée par différents systèmes de réticulation autres que la vulcanisation.

[0007] Plus récemment, le document WO2020/058614 enseigne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère présentant des fonctions époxydes, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique, un imidazole et au moins un composé polyphénolique spécifique présentant d'excellentes propriétés d'adhésion et un bon maintien des propriétés au cours du temps.

[0008] Bien que très performantes, les compositions mettant en œuvre des systèmes de réticulation alternatifs à la vulcanisation présentent, par leur variété de constituants, une relative intrusivité industrielle.

[0009] Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert qu'un produit renforcé à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique époxydé, réticulée par vulcanisation, et donc aisée à mettre en œuvre industriellement, présentait à la fois de bonnes propriétés d'adhésion de la composition à l'élément de renfort, tout en améliorant la pérennité des performances en terme, notamment, de propriétés à rupture et de résistance au roulement.

Description détaillée de l'invention

[0010] L'invention concerne au moins un produit renforcé à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique époxydé, une charge renforçante et un système de réticulation comprenant au moins 1 pce de soufre.

[0011] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le système de réticulation comprend de 1 à 5 pce de soufre, préférentiellement de 1 à 4 pce de soufre, et de manière préférée de 1 à 2,5 pce de soufre.

[0012] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le système de vulcanisation comprend en outre un accélérateur de vulcanisation utilisé à un taux compris entre 0,1 et 6 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 4 pce et très préférentiellement compris entre 0,5 et 2,5 pce.

[0013] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le système de réticulation comprend un accélérateur de vulcanisation présentant un temps de déclenchement de la vulcanisation dit « t0 » inférieur à 3,5 minutes, de préférence inférieur ou égal à 3 minutes.

[0014] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la charge ren-

forçante comprend majoritairement de la silice.

[0015] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc comprend en outre un composé de la famille des guanidines, préférentiellement la diphénylguanidine. De manière préférée, La teneur en composé de la famille des guanidines va de 0,5 à 3 pce, préférentiellement de 0,5 à 2,5 pce et de manière préférée de 0,5 à 2 pce.

[0016] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le taux d'époxydation de l'élastomère diénique époxydé est compris dans un domaine de 5 et 40%, de préférence de 10 à 35%.

[0017] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels époxydés, les polyisoprènes de synthèse époxydés, les polybutadiènes époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène époxydés et les mélanges de ces élastomères, préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels époxydés et les polyisoprènes de synthèse époxydés.

[0018] Dans un arrangement particulier, l'invention concerne un produit renforcé selon l'invention, dans lequel la composition de caoutchouc comprend en outre un élastomère diénique non époxydé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères, préférentiellement choisi parmi le caoutchouc naturel et les polyisoprènes de synthèse. Dans cet arrangement particulier, la teneur en élastomère diénique non époxydé est préférentiellement comprise entre 0 et 49 pce, de préférence de 0 à 40 pce, préférentiellement entre 5 et 25 pce.

[0019] Dans un autre arrangement particulier, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc comprend pour seuls élastomères un ou plusieurs élastomères diéniques époxydés.

[0020] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas de sel de cobalt ou en comprend moins de 2 pce, préférentiellement moins de 1 pce, de manière préférée moins de 0,5 pce, très préférentiellement moins de 0,1 pce.

[0021] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas d'acide stéarique ou l'un de ses dérivés, ou en comprend moins de 2 pce, préférentiellement moins de 1 pce, de manière préférée moins de 0,5 pce, très préférentiellement moins de 0,1 pce.

[0022] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc comprend un agent choisi parmi les agents de couplage et les agents de

recouvrement de la silice ainsi que leur mélange, la teneur en agent étant dans un domaine allant de 5 à 20% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement de 6 à 18% en poids par rapport à la quantité de silice. De préférence, l'agent de couplage de la silice est choisi parmi les organosilanes, de manière préférée choisi dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, et de manière très préférée choisi dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés. De préférence, l'agent de recouvrement de la silice est choisi parmi les alkylalkoxysilanes, les polyols, les polyéthers, les aminés primaires, secondaires ou tertiaires, les polyorganosiloxanes, très préférentiellement choisi parmi les alkylalkoxysilanes.

[0023] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel la composition de caoutchouc comprend au plus 4 pce d'oxyde de zinc, préférentiellement au plus 3 pce d'oxyde de zinc, préférentiellement au plus 2,5 pce d'oxyde de zinc.

[0024] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le taux de charge renforçante totale est compris entre 10 et 200 pce, de préférence entre 10 et 100 pce, de manière préférée de 25 à 75 pce.

[0025] De préférence, l'invention concerne un produit renforcé dans lequel le renfort métallique comprend une surface comprenant un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux, préférentiellement un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux. De manière préférée, le métal de la surface métallique du renfort métallique est le laiton.

[0026] L'invention concerne également un article fini ou semi-fini comprenant un produit renforcé selon l'invention.

[0027] L'invention concerne également un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant un produit renforcé selon l'invention.

Définitions

[0028] Par l'expression "à base de", il faut entendre un produit ou une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; le produit ou la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

[0029] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

[0030] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

[0031] 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).

[0032] Les composés comprenant du carbone mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

Produit renforcé

[0033] Le produit renforcé selon l'invention est à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique époxydé, une charge renforçante et un système de réticulation comprenant au moins 1 pce de soufre.

Élastomère diénique époxydé

[0034] Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeables) époxydé, on entend tout type d'élastomère au sens connu de l'homme de l'art, qu'il s'agisse d'un homopolymère ou d'un copolymère à bloc, statistique ou autre, ayant des propriétés élastomériques, fonctionnalisé époxyde (ou époxydé), c'est-à-dire porteur de groupes fonctionnels époxydes. On utilise indistinctement les expressions « élastomère diénique comprenant des fonctions époxydes » ou « élastomère diénique époxydé ».

[0035] Les élastomères diéniques époxydés sont, de manière connue, solides à température ambiante (20°C) ; on entend par solide toute substance n'ayant pas la capacité de prendre à terme, au plus tard au bout de 24 heures, sous le seul effet de la gravité et à température ambiante (20°C), la forme du récipient qui la contient.

[0036] La température de transition vitreuse Tg des élastomères décrits dans le présent texte est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées, selon la norme ASTM D3418 de 1999.

[0037] La composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique époxydé ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques époxydés (qu'on notera alors au singulier comme étant « l'élastomère diénique époxydé » pour représenter la somme des élastomères diéniques époxydés de la composition), l'élastomère diénique comprenant des fonctions époxydes pouvant être utilisé en association avec tout type d'élastomère non époxydé, par exemple diénique,

voire avec des élastomères autres que des élastomères diéniques.

[0038] L'élastomère diénique époxydé est majoritaire dans la composition de caoutchouc selon l'invention, c'est-à-dire qu'il est soit le seul élastomère, soit il est celui qui représente la plus grande masse, parmi les élastomères de la composition.

[0039] Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend de 51 à 100 pce, de préférence de 60 à 100 pce, et de manière préférée de 75 à 95 pce d'élastomère diénique époxydé majoritaire en coupage avec 0 à 49 pce, de préférence de 0 à 40 pce, de manière préférée de 5 à 25 pce d'un ou plusieurs autres élastomères, minoritaires, non époxydés.

[0040] De préférence, l'élastomère minoritaire non époxydé est un élastomère diénique non époxydé choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères, préférentiellement choisi parmi le caoutchouc naturel et les polyisoprènes de synthèse.

[0041] Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition comporte pour la totalité des 100 pce d'élastomère, un ou plusieurs élastomères diéniques époxydés.

[0042] Le taux (% molaire) d'époxydation des élastomères diéniques époxydés peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 80%, préférentiellement dans un domaine de 0,1% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%. Quand le taux d'époxydation est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 80%, les propriétés intrinsèques du polymère sont dégradées. Pour toutes ces raisons, le taux de fonctionnalisation, notamment d'époxydation, est plus préférentiellement compris dans un domaine de 5% à 40%, avantageusement compris dans un domaine de 10% à 35%.

[0043] Par élastomère du type diénique époxydé, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non), ce polymère étant fonctionnalisé, c'est-à-dire qu'il est porteur de groupes fonctionnels époxydes.

[0044] Une première caractéristique des élastomères diéniques époxydés, est donc d'être des élastomères diéniques. Ces élastomères diéniques, par définition non thermoplastiques dans la présente demande, présentant une Tg dans la très grande majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C), peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, comme par exemple les copolymères de dienes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans la catégorie des élastomères diéniques essen-

tiellement saturés, ayant un taux de motifs d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères dienes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (dienes conjugués) qui est supérieur à 50% (% en moles).

[0045] On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

[0046] Une deuxième caractéristique essentielle de l'élastomère diénique époxydé utile aux besoins de l'invention, est qu'il est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels époxydes.

[0047] Les fonctions époxydes présentes dans l'élastomère diénique sont obtenues par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, et sont soit portées directement par le squelette de la chaine, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaine élastomérique après copolymérisation.

[0048] Les élastomères diéniques époxydés peuvent par exemple être obtenus de manière connue par époxydation de l'élastomère diénique non époxydé équivalent, par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tel qu'acide peracétique ou acide performique), voir notamment Kautsch. Gummi Kunstst. 2004, 57(3), 82. Les fonctions époxydes sont alors dans la chaîne de polymère. On peut citer notamment les caoutchoucs naturels époxydés (en abrégé "ENR") ; de tels ENR sont par exemple vendus sous les dénominations "ENR-25" et "ENR-50" (taux d'époxydation respectifs de 25% et 50%) par la société Guthrie Polymer. Les BR époxydés sont eux aussi bien connus, vendus par exemple par la société Sartomer sous la dénomination "Poly Bd" (par exemple "Poly Bd 605E"). Les SBR époxydés peuvent être préparés par des techniques d'époxydation bien connues de l'homme du métier.

[0049] Des élastomères diéniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans US 2003/120007 ou EP 0763564, US 6903165 ou EP 1403287.

[0050] Préférentiellement, l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels (NR) époxydés (en abrégé "ENR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse époxydés, les polybutadiènes (BR) époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) époxydés et les mélanges de ces élastomères.

[0051] Les élastomères diéniques époxydés peuvent également présenter des fonctions époxydes pendantes. Dans ce cas, ils peuvent être obtenus soit par modification post-polymérisation (voir par exemple J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73, 1733), ou par copolymérisation radicalaire des monomères diéniques avec des monomères porteurs de fonctions époxydes, notamment les esters de l'acide méthacrylique comportant des fonctions époxydes, comme par exemple le méthacrylate de glycidyle (cette polymérisation radicalaire, notamment en masse, en solution ou en milieu dispersé – notamment dispersion, émulsion ou suspension – est bien connue de l'homme du métier de la synthèse de polymères, citons par exemple la référence suivante : Macromolécules 1998, 31, 2822) ou par l'utilisation d'oxydes de nitrile porteurs de fonctions époxydes. Par exemple, le document US20110098404 décrit la copolymérisation en émulsion du 1,3-butadiène, du styrène et du méthacrylate de glycidyle.

Charge renforçante

[0052] La composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend une ou plusieurs charges renforçantes.

[0053] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges.

[0054] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçant des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1). Conviennent également les noirs de carbone issus du recyclage de pneumatiques tels que les noirs issus de pyrolyse de bandages pneumatiques, comme par exemple le noir « EnviroCB P550 de série 500 » produit par

la société Scandinavian Enviro Systems.

[0055] Comme exemple de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisé telles que décrites dans les demandes WO2006/069792-A1, WO2006/069793-A1, WO2008/003434-A1 et WO2008/003435-A1.

[0056] Par « charge inorganique renforçante », doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge « blanche », charge « claire » ou même charge « non-noire » par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques. De manière connue, certaines charges inorganiques renforçantes peuvent se caractériser notamment par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à leur surface.

[0057] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceux, préférentiellement la silice (SiO_2) ou du type alumineux, en particulier l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m^2/g, notamment de 60 à 300 m^2/g. On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices « Ultrasil ® 5000GR », « Ultrasil ® 7000GR » de la société Evonik, les silices « Zeosil ® 1085GR», « Zeosil® 1115 MP », « Zeosil® 1165MP », « Zeosil® Premium 200MP », « Zeosil® HRS 1200 MP » de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » » de la société Solvay, les silices « Hi-Sil EZ120G(-D) », « Hi-Sil EZ160G(-D) », « Hi-Sil EZ200G(-D) », « Hi-Sil 243LD », « Hi-Sil 210 », « Hi-Sil HDP 320G » de la société PPG et « K-160 » de la société Wilmar.

[0058] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans « The Journal of the American Chemical Society » (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide:

une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,17].

[0059] Pour les charges inorganiques telles que la silice par exemple, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface « externe » de la charge renforçante.

[0060] Pour les noirs de carbone, la surface spécifique STSA est déterminée selon la norme ASTM D6556-2016.

[0061] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices telles que décrites ci-dessus.

[0062] De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 10 et 100 pce, et de manière très préférée de 25 à 75 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées.

[0063] De manière préférentielle, la charge renforçante de la composition de caoutchouc comprend majoritairement de la silice. Par majoritairement, on entend que la silice représente plus de 50% de la masse totale de charge renforçante.

[0064] Lorsque la charge renforçante comprend de la silice, préférentiellement majoritairement de la silice, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend préférentiellement un agent choisi parmi les agents de couplage et les agents de recouvrement de la silice ainsi que leur mélange, la teneur en agent étant dans un domaine allant de 5 à 20% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement de 6 à 18% en poids par rapport à la quantité de silice.

[0065] Par agent de couplage, on entend un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique époxydé. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel », on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique époxydé. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

[0066] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination « Si69 » par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESPD commercialisé sous la dénomination « Si75 » par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

[0067] Par agent de recouvrement, on entend de manière connue de l'Homme du métier, un agent qui n'assure pas de liaison entre la charge et la matrice élastomérique. En se liant par liaison covalente aux sites fonctionnels de surface de la charge inorganique, par exemple, de manière connue, aux sites hydroxyle de surface de la silice lorsque la charge inorganique renforçante est une silice, les agents de recouvrement améliorent la processabilité de la composition et réduisent la viscosité à l'état cru de cette dernière.

[0068] A titre d'agent de recouvrement, on considérera généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des aminés primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω-dihydroxy- polyorganosiloxanes (notamment des α,ω-dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

Système de réticulation

[0069] La composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend un système de réticulation à base de soufre, comprenant au moins 1 pce de soufre, dit système de vulcanisation.

[0070] Le soufre peut être apporté sous toute forme, notamment sous forme de soufre moléculaire, ou d'un agent donneur de soufre.

[0071] La composition du produit renforcé selon l'invention est à faible teneur en soufre. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel allant de 1 à 5 pce, préférentiellement allant de 1 à 4 pce, de manière très préférentielle allant de 1 à 2,5 pce.

[0072] De manière préférée, le système de réticulation comprend un accélérateur de vulcanisation dit « rapide », c'est à dire présentant un temps de déclenchement de la vulcanisation dit « t0 » inférieur à 3,5 minutes, de préférence inférieur ou égal à 3 minutes.

[0073] La valeur de t0 pour un accélérateur donné doit être mesurée dans une composition

de caoutchouc donnée, à une température de vulcanisation donnée. Afin de comparer les accélérateurs dits lents ou rapides selon leur valeur de t0, on se donne ici comme composition de référence une composition comprenant 100 pce de NR, 47 pce de noir de carbone N326, 0,9 pce d'acide stéarique, 7,5 pce de ZnO, 4,5 pce de soufre, et l'accélérateur dont le t0 est à déterminer, à un taux molaire de 2,3 mmol pour 100 parties en poids d'élastomère (les références commerciales des ingrédients indiqués ici sont identiques à celles des ingrédients utilisés à l'exemple 1). La méthode de mesure du t0 est conforme à la norme DIN-53529, à 150°C. Au sens de la présente demande, le « t0 » signifie le t0 tel que défini et mesuré ci-dessus.

[0074] Par exemple, le tableau 1 ci-dessous donne le t0 de certains accélérateurs dans la formule proposée et avec la méthode de mesure proposée. DCBS désigne le N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide, TBBS désigne le N-tert-butyl-2-benzothiazol-sulfénamide, et CBS désigne le N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide.

[0075] [Tableaux1]

	DCBS	TBBS	CBS
Masse molaire (g/mol)	346,56	238,38	264,41
t0 (min)	4,8	3,6	3,0

[0076] Préférentiellement, l'accélérateur de vulcanisation est choisi dans le groupe constitué par les composés de la famille des thiurames, des dérivés de thiocarbamates, les sulfénamides, les thiophosphates et les mélanges de ces derniers, et dont le t0 est inférieur ou égal à 3,5 minutes, de préférence inférieur à 3 minutes. Très préférentiellement, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend le N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide comme accélérateur de vulcanisation.

[0077] L'accélérateur de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,1 et 6 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 4 pce et très préférentiellement compris entre 0,5 et 2,5 pce.

[0078] De manière préférée, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend au moins 0,5 pce d'oxyde de zinc, et préférentiellement au moins 1 pce d'oxyde de zinc. Préférentiellement, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention comprend au plus 5 pce d'oxyde de zinc, et préférentiellement au plus 3 pce d'oxyde de zinc.

Additifs

[0079] Les compositions de caoutchouc du produit renforcé conforme à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de ca-

outchouc pour bandages pneumatiques, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des charges (renforçantes ou non renforçantes / autres que celles précitées telles que par exemple des poudrettes régénérées ou dévulcanisées issues du recyclage de bandages pneumatiques), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

[0080] La formulation de la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention permet de minimiser, voire de s'affranchir de l'utilisation de sels de cobalt tout en maintenant d'excellentes propriétés d'adhésion. Ainsi, dans un arrangement préféré, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention ne comprend pas de sel de cobalt ou en comprend moins de 2 pce, préférentiellement moins de 1 pce, de manière préférée moins de 0,5 pce, très préférentiellement moins de 0,1 pce.

[0081] Par ailleurs, la formulation de la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention permet de minimiser, voire de s'affranchir de l'utilisation d'acide stéarique ou de l'un de ses dérivés. Ainsi, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention ne comprend pas d'acide stéarique ou l'un de ses dérivés, ou en comprend moins de 2 pce, préférentiellement moins de 1 pce, de manière préférée moins de 0,5 pce, très préférentiellement moins de 0,1 pce.

[0082] La composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention peut comprendre en outre un composé de la famille des guanidines, préférentiellement la diphénylguanidine. Il a été observé que la présence d'un composé de la famille des guanidines, préférentiellement la diphénylguanidine, permettait d'améliorer encore les propriétés d'adhésion de la composition de caoutchouc au renfort métallique.

[0083] De manière préférée, la teneur en composé de la famille des guanidines va de 0,5 à 3 pce, préférentiellement de 0,5 à 2,5 pce et de manière préférée de 0,5 à 2 pce.

Elément de renfort

[0084] Le produit renforcé selon l'invention est à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc.

[0085] Par l'expression "à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc", il faut entendre un produit renforcé comprenant l'élément de renfort et ladite composition, la composition ayant pu réagir avec la surface de l'élément de renfort lors des différentes phases de fabrication du produit renforcé, en particulier au cours de la réticulation de la composition ou au cours de la confection du produit renforcé avant réticulation de la composition.

[0086] Ledit élément de renfort métallique est un élément filaire. Il peut être tout ou partie métallique.

[0087] Dans un arrangement particulier, ledit élément de renfort comprend une surface métallique.

[0088] La surface métallique de l'élément de renfort constitue au moins une partie, et préférentiellement la totalité de la surface dudit élément et est destinée à entrer directement au contact de la composition de caoutchouc. De préférence, l'élément de renfort est métallique, c'est-à-dire constitué d'un matériau métallique.

[0089] La composition de caoutchouc enrobe au moins une partie de l'élément de renfort, préférentiellement la totalité dudit élément.

[0090] Selon une première variante de l'invention, la surface métallique de l'élément de renfort est faite d'un matériau différent du restant de l'élément de renfort. Autrement dit, l'élément de renfort est fait d'un matériau qui est au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par une couche métallique qui constitue la surface métallique. Le matériau au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par la surface métallique est de nature métallique ou non métallique, de préférence métallique.

[0091] Selon une deuxième variante de l'invention, l'élément de renfort est fait d'un même matériau, auquel cas l'élément de renfort est fait d'un métal qui est identique au métal de la surface métallique.

[0092] La surface métallique peut permettre d'améliorer par exemple les propriétés de mise en œuvre de l'élément de renfort, ou les propriétés d'usage du produit renforcé et/ou du bandage pneumatique eux-mêmes, telles que les propriétés d'adhésion, de résistance à la corrosion ou encore de résistance au vieillissement.

[0093] Selon un mode de réalisation de l'invention, la surface métallique comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux. Les alliages peuvent être par exemple des alliages binaires ou ternaires, comme le bronze et le laiton. De préférence, le métal de la surface métallique est le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux. De manière plus préférentielle, le métal de la surface métallique est le laiton (alliage Cu-Zn), le zinc ou le bronze (alliage Cu-Sn), de manière encore plus préférée le laiton.

[0094] Certains métaux étant sujets à l'oxydation au contact de l'air ambiant, le métal peut être en partie oxydé.

[0095] Selon un mode de réalisation préféré, le produit renforcé selon l'invention comprend plusieurs éléments de renforcement tels que définis ci-dessus et une gomme de calandrage dans laquelle sont noyés les éléments de renforcement, la gomme de calandrage consistant en la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, les éléments de renforcement sont agencés généralement côte à côte selon une direction principale. Pour une application envisagée

dans le pneumatique, le produit renforcé selon l'invention peut donc constituer une armature de renforcement pour pneumatique.

[0096] Par noyé, on entend que l'élément de renfort métallique est directement au contact de la composition de caoutchouc sur l'ensemble de sa surface.

[0097] Le produit renforcé selon l'invention peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Le produit renforcé selon l'invention est cuit après mise en contact du ou des éléments de renfort avec la composition de caoutchouc.

[0098] Le produit renforcé selon l'invention peut être fabriqué par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

[0099]
- Réaliser deux couches de la composition de caoutchouc,
- Prendre le ou les éléments de renfort en sandwich dans les deux couches en le(s) déposant entre les deux couches,
- Le cas échéant cuire le produit renforcé selon l'invention.

[0100] Alternativement, le produit renforcé selon l'invention peut être fabriqué en déposant l'élément de renfort sur une portion d'une couche, la couche est alors repliée sur elle-même pour couvrir l'élément de renfort qui est ainsi pris en sandwich sur toute sa longueur ou une partie de sa longueur.

[0101] La réalisation des couches peut se faire par calandrage. Au cours de la cuisson du produit renforcé selon l'invention, la composition de caoutchouc est réticulée.

[0102] Lorsque le produit renforcé selon l'invention est destiné à être utilisé en tant qu'armature de renforcement dans un bandage pneumatique, la cuisson du produit renforcé selon l'invention a lieu généralement lors de la cuisson du bandage pneumatique.

Article fini ou semi-fini et pneumatique

[0103] L'invention a également pour objet un article fini ou semi-fini comprenant un produit renforcé selon l'invention. L'article fini ou semi-fini peut être tout article comprenant un produit renforcé. On peut citer par exemple et de manière non limitative les ballons, bandes transporteuses, semelles de chaussures, bandages pneumatiques ou non pneumatiques.

[0104] Le bandage pneumatique ou non pneumatique, autre objet de l'invention, a pour caractéristique essentielle de comprendre le produit renforcé conforme à l'invention. Le bandage peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Généralement, au cours de la fabrication du bandage, le produit renforcé est déposé à l'état cru (c'est-à-dire avant réticulation de la composition de caoutchouc) dans la structure du bandage avant l'étape de cuisson du bandage.

[0105] Le bandage selon l'invention comprend une couche renforcée constituée d'un produit

renforcé selon l'invention préférentiellement choisie parmi les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-tringle et les combinaisons de ces couches renforcées. Par ailleurs, la composition de caoutchouc du produit renforcé selon l'invention pourrait être utilisée comme couche interne dans un bandage pneumatique ou non pneumatique, une couche interne étant une couche du bandage qui n'est ni en contact avec l'air ambiant, ni en contact avec le gaz de gonflages. De telles couches internes sont par exemple les couches pied-sommet, les couches de découplage, les gommes de bordures et les combinaisons de ces couches internes. Dans la présente, on entend par « gomme de bordure », une couche positionnée dans le bandage directement au contact de l'extrémité d'une couche renforcée, de l'extrémité d'un élément de renfort ou d'une autre gomme de bordure.

[0106] L'invention concerne particulièrement des bandages destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd », c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil, et autres.

[0107] Ainsi, l'invention concerne en particulier un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant un sommet comprenant une armature de sommet formée de deux nappes de sommet d'éléments de renfort et surmontée d'une bande de roulement, deux bourrelets destinés à venir en contact avec une jante comprenant chacun un élément de renforcement circonférentiel et deux flancs prolongeant chacun radialement vers l'intérieur une extrémité axiale du sommet jusqu'aux bourrelets, ledit bandage comportant en outre une armature de carcasse ancrée à chacun des bourrelets et s'étendant depuis les bourrelets à travers les flancs vers le sommet, au moins une des deux nappes de sommet d'éléments de renfort étant constituée par un produit renforcé selon l'invention.

[0108] Dans un autre arrangement particulier, l'invention concerne un bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant un sommet comprenant une armature de sommet formée de deux nappes de sommet d'éléments de renfort et surmontée d'une bande de roulement, deux bourrelets destinés à venir en contact avec une jante comprenant chacun un élément de renforcement circonférentiel et deux flancs prolongeant chacun radialement vers l'intérieur une extrémité axiale du sommet jusqu'aux bourrelets, ledit bandage comportant en outre une armature de carcasse ancrée à chacun des bourrelets et s'étendant depuis les bourrelets à travers les flancs vers le sommet, au moins l'armature de carcasse étant constituée par un produit renforcé selon l'invention.

Exemples

Préparation des compositions de caoutchouc

[0109] On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60 °C, successivement, l'élastomère diénique (époxydé ou non), la charge renforçante ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape, qui dure au total environ 3 à 4 min, jusqu'à atteindre une température maximale de « tombée » de 165°C.

[0110] On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on incorpore du soufre et un accélérateur (sulfénamide), sur un mélangeur (homo-finisseur) à 30 °C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant un temps approprié (par exemple entre 5 et 12 min).

[0111] Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc puis sont soumises à une étape de cuisson à 150°C pendant 15 min avant la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques.

Méthodes de mesures

Test d'adhésion

Préparation des éprouvettes

[0112] Les compositions de caoutchouc préparées sont utilisées pour confectionner un composite sous la forme d'une éprouvette selon le protocole suivant.

[0113] Le composite métal/ caoutchouc utilisé dans ce test est un bloc de composition de caoutchouc, constitué de deux plaques de dimension 200 mm par 4,5 mm (millimètres) et d'épaisseur 3,5 mm, appliquées l'une sur l'autre avant la cuisson ; l'épaisseur du bloc résultant est alors de 7 mm. C'est lors de la confection de ce bloc que les renforts, par exemple au nombre de quinze, sont emprisonnés entre les deux plaques crues ; seule une longueur de renfort déterminée, par exemple de 4,5 mm, est laissée libre pour venir au contact de la composition de caoutchouc à laquelle cette longueur de renfort se liera pendant la cuisson ; le reste de la longueur des renforts est isolé de la composition de caoutchouc (par exemple à l'aide d'un film plastique ou métallique) pour empêcher toute adhésion en dehors de la zone de contact déterminée. Chaque renfort traverse le bloc de caoutchouc de part en part, au moins une de ses extrémités libres étant conservée de longueur suffisante (au moins 5 cm, par exemple entre 5 et 10 cm) pour permettre la traction ultérieure du renfort.

[0114] Chaque renfort métallique est constitué de 2 fils d'acier à 0,7% de carbone, de 30/100è millimètres de diamètre retordus ensemble, le revêtement en laiton comprend 63% de cuivre.

[0115] Le bloc comportant les quinze renforts est alors placé dans un moule adapté puis cuit pendant 15 minutes à 150°C, sous une pression d'environ 15 bar.

Mesure des forces d'arrachement

[0116] A l'issue de la cuisson et du vieillissement du bloc décrit ci-dessus, chaque renfort est tractionné hors du bloc de caoutchouc, à l'aide d'une machine de traction selon la méthode décrite dans la norme ASTM D 2229-02 ; la vitesse de traction est de 100 mm/min ; on caractérise ainsi l'adhérence par la force nécessaire pour arracher le renfort hors de l'éprouvette, à température ambiante ; la force d'arrachement représente la moyenne des 15 mesures correspondant aux 15 renforts du composite.

[0117] Plus la valeur de la force est élevée plus l'adhésion entre le câble et la composition de caoutchouc est grande.

[0118] Les mesures de forces d'arrachement sont réalisées à t=0 et après 21 jours à 77°C sous air. L'hygrométrie de l'air n'est pas contrôlée et correspond à celle de l'air ambiant, soit entre 30 et 50%.

[0119] Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur 100 correspondant à une éprouvette constituée avec la composition considérée et les renforts métalliques décrits précédemment.

[0120] Une valeur supérieure à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une force d'arrachement supérieure à celle de l'éprouvette à t=0.

Essais de traction

[0121] Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture des compositions de gomme. Les essais ont été effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à 23°C.

[0122] Les mesures d'allongement à rupture sont réalisées à t=0, après 7 jours à 77°C sous air, et après 21 jours à 77°C sous air. L'hygrométrie de l'air n'est pas contrôlée et correspond à celle de l'air ambiant, soit entre 30 et 50%.

[0123] Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée à la valeur d'allongement à rupture de l'échantillon considéré à t=0. Un résultat supérieur à 100, indique que la composition considérée présente un plus fort allongement à la rupture que la même composition à t=0.

Indicateur de résistance au roulement

[0124] La résistance au roulement induite par la composition testée est estimée par la mesure des pertes d'énergie, à une température de 60°C, de l'énergie restituée au sixième rebond d'un échantillon auquel on a imposé une énergie initiale, telle que décrite dans la norme DIN 53-512 d'avril 2000. Cette mesure est notée P60 et calculée comme suit : P60(%)=100x(E0-E1)/E0, où E0 représente l'énergie initiale et E1 l'énergie restituée.

[0125] Les mesures de pertes à 60°C sont réalisées à t=0, après 7 jours à 77°C sous air, et

après 21 jours à 77°C sous air. L'hygrométrie de l'air n'est pas contrôlée et correspond à celle de l'air ambiant, soit entre 30 et 50%.

[0126] Les résultats sont exprimés en base 100, la valeur 100 étant attribuée à la valeur de perte à 60°C de l'échantillon considéré à t=0. Un résultat supérieur à 100, indique que la composition considérée présente une plus forte perte à 60°C que la même composition à t=0, et donc induit une plus forte résistance au roulement.

[0127] Les résultats des différents tests sont portés dans le tableau 2.

[0128] La composition T1 est une composition de calandrage de l'art antérieur telle que présentée, par exemple, dans les documents WO2016/058943 et FR2981298.

[0129] [Tableaux2]

	T1	C1	C2	C3	C4
NR (1)	100	-	-	-	-
ENR 1 (2)	-	100	100	100	-
ENR 2 (2)	-	-	-	-	100
Noir de carbone (3)	47	-	-	20	-
Silice (4)	-	60	60	40	60
Agent de recouvrement (5)	-	5	5	3	5
Oxyde de Zinc (6)	7.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Acide stéarique (7)	0.9	-	-	-	-
6PPD (8)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CTP (9)	0.15	-	-	-	-
Sel de cobalt	1.1	-	-	-	-
Soufre	4.5	1	1	1	1
DCBS (10)	0.8	-	-	-	-
CBS (11)	-	1	1	1	1
DPG (12)	-	-	1.5	-	-
Résultats - Base 100					
Adhésion métal - vieillissement à 77°C					
t=0 j	100	100	100	100	100
t=21 j	88	86	100	84	97
Allongement à rupture - vieillissement à 77°C					
t=0 j	100	100	100	100	100
t=7 j	71	73	86	98	80
t=21 j	30	59	78	76	64
P60 - Pertes à 60°C - vieillissement à 77°C					
t=0 j	100	100	100	100	100
t=7 j	114	104	106	101	82
t=21 j	134	111	112	103	96

[0130] (1) Caoutchouc naturel (peptisé)

[0131] (2) ENR 1 : Caoutchouc Naturel Epoxydé à 25% molaire, « ENR-25 », de la société Guthrie Polymer ; ENR 2 : Caoutchouc naturel époxydé à 15%, produit par époxydation d'un caoutchouc naturel de la société Muang Mai Guthrie ;

[0132] (3) grade ASTM N326 (société Cabot) ;

[0133] (4) Silice 160 MP, « Zeosil 1165MP » de la société Rhodia ;

[0134] (5) « Dynasylan Octeo », de la société Degussa ;

[0135] (6) Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore ;

[0136] (7) Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema ;

[0137] (8) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys ;

[0138] (9) CTP, N-(cyclohexylthio)phtalimide; commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par la société Lanxess ou aussi « Duslin P » par la société Duslo ;

[0139] (10) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide ("Santocure DCBS" de la société Flexsys) ;

[0140] (11) N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys).

[0141] (12) Diphenylguanidine

Revendications

[Revendication 1] Produit renforcé à base d'au moins un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique époxydé, une charge renforçante et un système de réticulation comprenant de 1 à 2,5 pce de soufre, la composition de caoutchouc comprenant moins de 0,5 pce d'acide stéarique ou l'un de ses dérivés, au plus 2,5 pce d'oxyde de zinc, l'élastomère diénique époxydé étant majoritaire dans la composition de caoutchouc.

[Revendication 2] Produit renforcé selon la revendication précédente dans lequel le système de vulcanisation comprend en outre un accélérateur de vulcanisation utilisé à un taux compris entre 0,1 et 6 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 4 pce et très préférentiellement compris entre 0,5 et 2,5 pce.

[Revendication 3] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la charge renforçante comprend majoritairement de la silice.

[Revendication 4] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc comprend en outre un composé de la famille des guanidines, préférentiellement la diphénylguanidine.

[Revendication 5] Produit renforcé selon la revendication précédente dans lequel la teneur en composé de la famille des guanidines va de 0,5 à 3 pce, préférentiellement de 0,5 à 2,5 pce et de manière préférée de 0,5 à 2 pce.

[Revendication 6] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels époxydés, les polyisoprènes de synthèse époxydés, les polybutadiènes époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène époxydés et les mélanges de ces élastomères, préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels époxydés et les polyisoprènes de synthèse époxydés.

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

[Revendication 8] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la composition de caoutchouc comprend pour seuls élastomères un ou plusieurs élastomères diéniques époxydés.

[Revendication 9] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas de sel de cobalt ou en comprend moins de 2 pce, préférentiellement moins de 1 pce, de manière préférée moins de 0,5 pce, très préférentiellement moins de 0,1 pce.

[Revendication 10] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de caoutchouc ne comprend pas d'acide stéarique ou l'un de ses dérivés, ou en comprend moins de 0,1 pce.

[Revendication 11] Produit renforcé selon la revendication 3 ou selon l'une quelconque des revendications 4 à 10 lorsqu'elles dépendent de la revendication 3 dans lequel la composition de caoutchouc comprend un agent choisi parmi les agents de couplage et les agents de recouvrement de la silice ainsi que leur mélange, la teneur en agent étant dans un domaine allant de 5 à 20% en poids par rapport à la quantité de silice, préférentiellement de 6 à 18% en poids par rapport à la quantité de silice.

[Revendication 12] Article fini ou semi-fini comprenant un produit renforcé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

[Revendication 13] Bandage pneumatique ou non pneumatique comprenant un produit renforcé selon l'une des revendications 1 à 11.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

JP 2009 007408 A (SUMITOMO RUBBER IND [JP])
15 janvier 2009 (2009-01-15)

JP 2008 291173 A (SUMITOMO RUBBER IND [JP])
4 décembre 2008 (2008-12-04)

JP 2012 229282 A (SUMITOMO RUBBER IND [JP])
22 novembre 2012 (2012-11-22)

KR 2010 0073868 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR])
1 juillet 2010 (2010-07-01)

US 2014/031487 A1 (GUY LAURENT [FR] ET AL)
30 janvier 2014 (2014-01-30)

US 2009/005481 A1 (ISHIDA HIROKAZU [JP] ET AL)
1 janvier 2009 (2009-01-01)

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

NEANT

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

NEANT