

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 872 820**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **04 07666**

⑤1 Int Cl⁸ : C 09 J 175/14 (2006.01), C 09 J 147/00, B 60 C 1/00,
B 32 B 27/04, 27/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.07.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.01.06 Bulletin 06/02.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CONCEPTION ET DEVELOPPE-
MENT MICHELIN — CH.*

⑦2 Inventeur(s) : DELFINO ANTONIO, CHENAUX PHI-
LIPPE et DEFOREL CORINNE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BAUVIR JACQUES.

⑤4 **SYSTEME ADHESIF POUR LE COLLAGE DIRECT D'UN POLYURETHANE CUIT A DU CAOUTCHOUC CRU.**

⑤7 Primaire d'adhésion à base d'un composé polyisocya-
nate et d'une résine polyester ou vinylester comportant des
groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis de groupes isocya-
nates dudit polyisocyanate. Le composé polyisocyanate est de
préférence un diisocyanate, la résine est de préférence une
résine époxyvinylester, notamment à base novolaque et/ou
bisphénolique. Ledit primaire est utilisé en combinaison
avec un secondaire d'adhésion préférentiellement à base
d'un élastomère polyvinylpyridine-styrène-butadiène et
d'une résine polyester ou vinylester. Utilisation d'un tel sys-
tème adhésif pour le collage d'un polyuréthane cuit à une
composition d'élastomère diénique à l'état cru, notamment
dans la fabrication d'articles en caoutchouc consistant en
des systèmes de liaison au sol de véhicules automobiles, en
particulier bandages pneumatiques ou non pneumatiques.

FR 2 872 820 - A1



5 La présente invention est relative aux systèmes adhésifs utilisables pour le collage, dans les matériaux composites, de polyuréthane à du caoutchouc, plus précisément au collage de polyuréthane cuit à des élastomères diéniques à l'état cru (non-vulcanisé).

La présente invention est également relative aux bandages montés sur roues et conçus pour être capables de porter une charge substantielle sans pression de gonflage, encore appelés
10 bandages non pneumatiques.

La demande de brevet WO-A-00/37269 (ou US-B1-6 640 589) a la première proposé un bandage élastique non pneumatique caractérisé par une structure porteuse comportant
15 essentiellement une pluralité d'éléments de support disposés sensiblement radialement, selon une symétrie cyclique tout autour de la circonférence du bandage. Lorsque ce bandage porte une charge, un certain nombre d'éléments de support présents dans l'aire de contact sont soumis à une flexion importante, ce qui leur permet de développer un effort de reprise d'une partie de la charge. Une structure d'interconnexion fait travailler ensemble les éléments de
20 support, en reportant les sollicitations sur les éléments de support adjacents. La capacité de ce bandage à porter une certaine charge provient de la sollicitation en flexion des éléments de support présents dans l'aire de contact du bandage élastique non pneumatique, et elle provient également de la sollicitation également en flexion, des éléments de support en dehors de l'aire de contact du bandage élastique non pneumatique, via cette structure d'interconnexion.

25 Bien que le bandage élastique non pneumatique proposé ci-dessus s'avère parfaitement capable de supporter une charge importante en service normal, la demande de brevet EP-A-1 359 028 (ou US-A-2003/0226630) a proposé de perfectionner la structure porteuse ci-dessus, en lui conférant une endurance considérablement améliorée, tout en maintenant sa
30 très grande aptitude à supporter la charge, grâce à l'introduction d'une pluralité d'articulations élastiques, chacune disposée au moins en partie entre la structure d'interconnexion en élastomère diénique et la première partie de chaque élément de support.

Dans ce bandage flexible amélioré, tel qu'illustré à la figure 1 de la demande EP-A-1 359 028
35 précitée comme à la figure unique de la présente demande, les éléments de support ou arceaux 2, comportant par exemple un empilage de lames en matière composite, flexibles, noyées dans une matrice de caoutchouc, portent la charge. Ils ne travaillent pas de façon complètement isolée les uns des autres, mais ils sont reliés entre eux par une structure d'interconnexion 3 surmontée d'une bande de roulement 13, toutes deux en élastomère
40 diénique, avec interposition d'articulations élastiques 4 de façon à assurer un bon

fonctionnement d'ensemble, en évitant des cisaillements trop intenses, et de façon à offrir une bonne uniformité, c'est à dire une relative constance des propriétés quelle que soit la position circonférentielle du bandage par rapport au sol.

5 Selon l'enseignement de cette demande EP-A-1 359 028, chaque articulation élastique 4 est elle-même préférentiellement formée d'une composition d'élastomère diénique telle que celles utilisées pour les flancs des pneumatiques (hystérèse suffisamment faible et résistance satisfaisante aux déchirures), ce qui permet aux articulations élastiques de fonctionner correctement dans leur rôle de transmission des efforts entre les éléments de support 2 et la structure d'interconnexion, tout en acceptant des déformations importantes et répétées.
10 L'excellente compatibilité existant entre les élastomères diéniques essentiellement insaturés assure de manière connue une adhésion très robuste entre les différentes pièces.

Cette demande EP-A-1 359 028 précise qu'une autre matière susceptible de donner
15 d'excellents résultats pour cette articulation élastique 4 est le polyuréthane.

Le polyuréthane, on le sait, présente de très nombreux avantages, parmi lesquels une excellente résistance à la traction, au déchirement, à l'abrasion et aux agents chimiques, et tout particulièrement une faible hystérèse.

20

Un inconvénient majeur du polyuréthane réside toutefois dans la difficulté de faire coller correctement ce produit à une pièce en élastomère diénique, comme le nécessite par ailleurs la structure du bandage non pneumatique décrit ci-dessus.

25 Tout d'abord, on ne connaît pas à ce jour de méthode efficace pour coller du polyuréthane à un élastomère diénique à l'état cru, non vulcanisé.

On dispose certes de colles polyuréthane liquides spécifiques susceptibles de coller du polyuréthane cuit (c'est-à-dire polymérisé) à des caoutchoucs diéniques à l'état cuit
30 (vulcanisé), mais ceci nécessite de faire polymériser le polyuréthane d'une part et de cuire le caoutchouc d'autre part, indépendamment, avant de les traiter ensemble pour collage.

Cette solution n'est pas satisfaisante, notamment dans le cas présent, en raison du grand nombre d'inconvénients qui en découlent, pour certains rédhibitoires d'un point de vue
35 industriel et antinomiques de la recherche de cadences de fabrication élevées :

- il est tout d'abord nécessaire de préparer la bande de roulement 13 et la structure d'interconnexion 3 précédemment décrites, toutes deux en élastomère diénique cru, sur un noyau rigide, de manière séparée ;

- une étape intermédiaire de cuisson séparée de ces pièces en élastomère diénique, avant contact avec le polyuréthane cuit, doit être ensuite opérée ;
- il faut ensuite pouvoir appliquer la colle polyuréthane liquide entre deux surfaces cuites, de manière uniforme, selon une épaisseur contrôlée, tout en maîtrisant les problèmes de coulage parasite de ladite colle ;
- sans une préparation à la fois mécanique et chimique de la surface, tel qu'un brossage ou grattage des surfaces à coller suivi d'une attaque acide, il s'avère impossible de faire coller correctement le polyuréthane cuit à l'élastomère diénique cuit ;
- enfin, le niveau d'adhésion obtenu à chaud, typiquement à une température de l'ordre de 90°C à 100°C, est très nettement insuffisant compte tenu des exigences propres à un bandage, qu'il soit du reste non pneumatique comme pneumatique, pour véhicule routier susceptible de rouler à vitesse élevée soutenue.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a trouvé de manière inattendue un système adhésif nouveau qui permet de faire coller directement et efficacement un polyuréthane cuit à du caoutchouc cru, en évitant ainsi, notamment, les étapes intermédiaires de préparation sur un noyau rigide puis de cuisson séparée de la partie supérieure du bandage non pneumatique décrite ci-dessus.

Grâce à ce système adhésif spécifique, la structure radiale constituée par les arceaux 2 peut faire office de noyau rigide sur lequel on vient déposer directement ladite partie supérieure du bandage (bande de roulement 13 et structure d'interconnexion 3) à l'état de gomme crue.

Cette solution nouvelle offre, après cuisson, une excellente adhésion entre le polyuréthane et le caoutchouc diénique, non seulement à température ambiante mais aussi, ce qui est d'autant inattendu et remarquable pour l'homme du métier, à une température d'utilisation élevée.

En conséquence, selon un premier objet, l'invention concerne un primaire d'adhésion utilisable pour le collage d'un polyuréthane polymérisé à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, caractérisé en ce qu'il comporte un composé polyisocyanate et une résine polyester ou vinylester comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, en excès, dudit polyisocyanate.

Selon un autre objet, l'invention concerne également un polyuréthane préadhésivé recouvert d'un primaire d'adhésion conforme à l'invention.

Selon un autre objet, l'invention concerne également un système adhésif utilisable pour le collage d'un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, comportant en combinaison un tel primaire d'adhésion et une colle ou secondaire d'adhésion à base d'un élastomère diénique, en particulier polyvinylpyridine-styrène-butadiène (en abrégé

"p-VSBR"), et d'un composé additionnel, en particulier d'une résine polyester ou vinylester, apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion.

5 Selon un autre objet, l'invention concerne également l'utilisation, pour le collage d'un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, d'un tel primaire d'adhésion ou d'un tel système adhésif.

L'invention concerne également un procédé pour faire adhérer un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, comportant au moins les étapes suivantes :

10

- appliquer sur le polyuréthane prépolymérisé le primaire d'adhésion précédemment défini ;
- polymériser le primaire d'adhésion et le polyuréthane ainsi recouvert de son primaire ;
- déposer ensuite sur le polyuréthane ainsi préadhésivé le secondaire d'adhésion à base
- 15 d'élastomère diénique et du composé apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion ;
- mettre la composition d'élastomère diénique à l'état cru au contact du polyuréthane ainsi encollé ;
- faire cuire l'ensemble.

20

L'invention concerne également en soi, avant comme après cuisson, un composite comportant au moins une première partie en polyuréthane solidaire d'une seconde partie en caoutchouc diénique au moyen d'une interphase adhésive, caractérisée en ce que ladite interphase adhésive est à base d'au moins un composé polyisocyanate, une résine polyester ou vinylester

25 comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis de groupes isocyanates dudit polyuréthane, un élastomère diénique (en particulier p-VSBR) et un composé apte à se lier à ladite résine vinylester ou polyester.

30

L'invention concerne également l'utilisation dudit composite pour la fabrication d'un article en caoutchouc, ainsi que tout article en caoutchouc comportant un tel composite.

35

L'invention concerne en particulier l'utilisation d'un tel composite pour la fabrication ou le renforcement de tout système de liaison au sol de véhicules automobiles, tels que bandage non pneumatique, bandage pneumatique, appui interne de sécurité pour pneumatique, roue, ressort en caoutchouc, articulation élastomérique, autre élément de suspension et anti-vibratoire, ou encore de produits semi-finis en caoutchouc et polyuréthane destinés à de tels systèmes de liaison au sol.

L'invention concerne également les systèmes de liaison au sol et les produits semi-finis en caoutchouc et polyuréthane eux-mêmes, lorsqu'ils comportent un composite conforme à l'invention.

5 L'invention concerne tout particulièrement un bandage pneumatique ou non pneumatique, un tel bandage étant susceptible d'équiper tout type de véhicule à moteur, par exemple de type tourisme, deux roues (notamment motos), avions, comme 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
10 civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure schématique relative à ces exemples qui représente une perspective partielle d'un bandage non pneumatique conforme à
15 l'invention, avec un écorché permettant de voir ses éléments internes.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

20 Pour faire adhérer un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru (non vulcanisé), la présente invention propose un système adhésif nouveau faisant appel à un adhésif primaire et un adhésif secondaire spécifiques, tous deux décrits en détail ci-après.

25 Sont décrits ensuite le procédé selon l'invention ainsi que l'application d'un tel procédé à la fabrication de pièces composites, notamment de pièces composites entrant dans la constitution de bandages flexibles non pneumatiques.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%)
30 indiqués sont des % en poids.

I-1. – Primaire d'adhésion

Le primaire d'adhésion conforme à l'invention est essentiellement à base d'un composé
35 polyisocyanate et d'une résine vinylester ou polyester insaturé, ladite résine comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes isocyanates du composé polyisocyanate. Une caractéristique essentielle de ce primaire, pour qu'il puisse réagir avec la surface du polyuréthane auquel il est destiné, est que le nombre total de groupes isocyanate présents dans le primaire soit en excès par rapport au nombre total des groupes fonctionnels de ladite
40 résine.

A) Composé polyisocyanate :

On peut utiliser tout type de composé polyisocyanate, ce dernier étant toutefois choisi
5 préférentiellement dans le groupe constitué par les diisocyanates, les triisocyanates et les
mélanges de tels composés.

Plus préférentiellement, on utilise des diisocyanates, par exemple le para-phénylène
diisocyanate (PPDI), le tolidène diisocyanate (TODI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le
10 4,4'-méthylène bis (phénylisocyanate) (MDI), le toluène diisocyanate (TDI), le naphthalène-
1,5-diisocyanate (NDI) et les produits équivalents.

Ce composé polyisocyanate est plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le
diphénylméthane diisocyanate (MDI), le toluène diisocyanate (TDI) et les mélanges de ces
15 composés. Le TDI, liquide à température ambiante, de réactivité bien adaptée, est
particulièrement préféré.

B) Résine polyester ou vinylester du primaire :

20 La résine du type polyester (par résine polyester, on entend de manière connue une résine
polyester insaturé) ou vinylester a pour caractéristique essentielle de comporter des groupes
fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes isocyanates du composé polyisocyanate. A titre
d'exemples préférentiels de tels groupes fonctionnels réactifs, on citera ceux choisis dans le
groupe constitué par les groupes hydroxyle (-OH), thiol (-SH), aminés (primaires ou
25 secondaires), et les mélanges de tels groupes fonctionnels.

Sans que cette définition soit limitative, la résine utilisée est de préférence une résine
vinylester du type époxyde, encore appelée "époxyvinylester". Les résines époxyvinylester
sont bien connues de l'homme du métier, elles ont été décrites dans de nombreux ouvrages,
30 notamment dans les documents de brevet EP-A-1 074 369, US-A-6 329 475 ou WO-A-
84/00170.

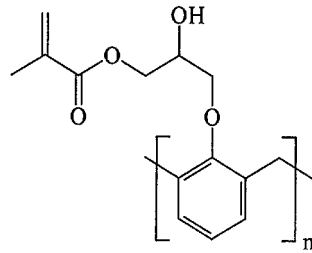
On utilise plus préférentiellement une résine époxyvinylester qui, au moins pour partie, est à
base (c'est-à-dire greffée sur une structure du type) novolaque (encore appelée phénoplaste)
35 et/ou bisphénolique, c'est-à-dire une résine à base novolaque, bisphénolique, ou novolaque et
bisphénolique.

Une résine époxyvinylester à base novolaque (partie entre crochets de la formule I ci-dessous)
répond par exemple de manière connue à la formule :

40

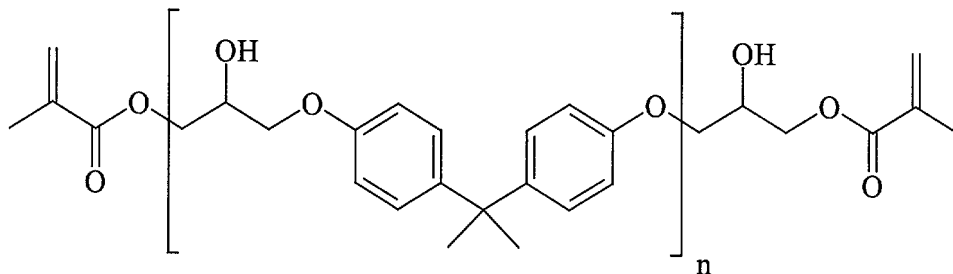
- 7 -

(I)



- 5 Une résine époxyvinylester à base bisphénolique A (partie entre crochets de la formule II ci-dessous) répond par exemple à la formule (le "A" rappelant que le produit est fabriqué à l'aide d'acétone):

(II)



10

On notera que les groupes -OH de ces résines (résultant de manière connue de l'ouverture des fonctions époxy de départ) sont aptes à réagir avec les groupes isocyanates (-NCO) du composé polyisocyanate.

15

Une résine époxyvinylester de type novolaque et bisphénolique, notamment, a montré d'excellents résultats, à titre d'exemple la résine vinylester "ATLAC 590" de la société DSM (diluée avec environ 40% de styrène) ; de telles résines époxyvinylester sont disponibles chez

20

Le primaire d'adhésion conforme à l'invention peut avantageusement comporter un certain nombre d'additifs destinés à améliorer ses propriétés d'usage.

Ainsi, pour adapter la viscosité de ce dernier aux conditions particulières de réalisation de l'invention, peut être par exemple ajusté le taux de solvant éventuel de la résine polyester ou vinylester, ou encore utilisé un photo-initiateur. On préfère utiliser un solvant de la résine, selon un taux préférentiel compris entre 5 et 15% (% en poids total de résine et de son solvant associé).

30

On peut aussi avantageusement utiliser un agent flexibilisant, encore appelé "allongeur de chaîne", destiné à rendre plus flexible le primaire d'adhésion une fois polymérisé, en particulier à augmenter de manière notable son allongement à la rupture. On utilise de préférence un élastomère diénique de bas poids moléculaire, plus préférentiellement fonctionnalisé vinylester ou polyester en bouts de chaîne, par exemple un polybutadiène, un tel élastomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids (notée Mw) comprise plus préférentiellement entre 2000 et 4000 g/mol. Le rapport pondéral allongeur de chaîne sur résine à l'état sec est de préférence compris entre 0 et 1,5, plus préférentiellement compris entre 0,8 et 1,4.

10

Dans le primaire d'adhésion, le rapport pondéral polyisocyanate sur résine à l'état sec est de préférence compris entre 0,5 et 2,0, plus préférentiellement entre 1,0 et 1,8, un tel rapport étant calculé sur une base molaire de polyisocyanate TDI ; ceci signifie que dans le cas d'un polyisocyanate autre que TDI qui aurait par exemple une masse molaire double de celle du TDI, ledit rapport pondéral serait alors de préférence compris entre 1,0 et 4,0, plus préférentiellement entre 2,0 et 3,6.

15

Pour de tels rapports préférentiels, on a toujours dans le primaire un excès notable (généralement au moins deux fois plus) de groupes isocyanate par rapport aux groupes fonctionnels (notamment hydroxyle) de la résine du primaire.

20

Pour la préparation du primaire d'adhésion, on mélange le composé polyisocyanate et la résine précédemment décrits, ainsi que les autres additifs éventuels, jusqu'à l'obtention d'une composition homogène. Généralement, quelques secondes à quelques minutes suffisent. Le délai d'utilisation du primaire d'adhésion est de préférence assez court, de quelques minutes à quelques dizaines de minutes tout au plus.

25

I-2. – Secondaire d'adhésion

Pour coller, à la composition d'élastomère diénique à l'état cru, le polyuréthane recouvert du primaire d'adhésion puis cuit (polyuréthane dit "préadhésivé"), on utilise un secondaire d'adhésion spécifique, ci-après également désigné par "colle", qui a pour caractéristique de comporter d'une part un élastomère diénique et d'autre part un composé apte à se lier, par exemple par réaction chimique ou par l'intermédiaire d'un agent réticulant, à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion.

35

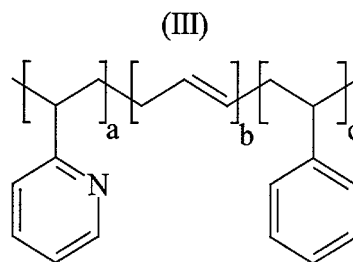
Préférentiellement, dans la colle ou secondaire d'adhésion ci-dessus, l'élastomère diénique est un élastomère polyvinylpyridine-styrène-butadiène (en abrégé "p-VSBR") ; le composé apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion consiste lui-même, de préférence, en une résine polyester ou vinylester.

40

Dans un tel cas préférentiel, bien que la résine polyester ou vinylester de la colle ne nécessite pas, contrairement au cas du primaire, la présence de groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis de groupes isocyanates, cette résine est avantageusement et de préférence elle-même une
 5 résine époxyvinylester, notamment une résine époxyvinylester à base novolaque et/ou bisphénolique telle qu'utilisée préférentiellement dans le primaire d'adhésion.

L'élastomère p-VSBR consiste de manière connue en un polyvinylpyridine couplé à un élastomère diénique SBR (styrène-butadiène-rubber), répondant à la formule générale :

10



C'est un polymère ayant une masse moléculaire très élevée, de préférence de 500 000 à
 15 1 000 000 g/mol. Il est généralement disponible commercialement sous forme d'un latex (émulsion en phase aqueuse basique diluée), par exemple à un taux voisin de 40% en poids de polymère.

L'homme du métier saura ajuster la formulation du secondaire à la lumière de la description
 20 et des exemples de réalisation qui suivent, en fonction des applications particulières visées.

Pour une efficacité optimale, on préfère que le taux de p-VSBR soit compris entre 10% et
 40% et que celui de la résine soit compris entre 40% et 80% (% en poids de colle à l'état "sec" c'est-à-dire sans aucun solvant – exclus le solvant de la résine elle-même – ni eau). Plus
 25 préférentiellement, le taux de p-VSBR est compris entre 15% et 30% (par exemple entre 15% et 25%) et le taux de résine est compris entre 50% et 75% (par exemple entre 60% et 75%).

Cette colle, réticulable au soufre grâce à la présence de l'élastomère diénique, en particulier p-
 VSBR, est apte à assurer le collage direct du polyuréthane préadhésivé à une composition
 30 d'élastomère diénique à l'état cru.

La colle décrite ci-dessus peut présenter une viscosité relativement élevée, ce qui peut rendre
 sa mise en œuvre industrielle délicate. C'est pourquoi on en diminue de préférence la
 viscosité en ajoutant un solvant de la résine, plus préférentiellement du styrène, à un taux
 35 compris de préférence entre 0% et 40% (% en poids de colle finale, c'est-à-dire prête à l'emploi). Plus préférentiellement, le taux de solvant est ajusté entre 5% et 35%, afin de

donner une fluidité adéquate à la colle ; en dessous de 5%, cette fluidité peut s'avérer insuffisante en fonction de l'application industrielle visée ; au-delà de 35% ou 40%, on s'expose à un risque de fluidité trop élevée (risque d'apparition de phénomènes parasites d'essorage).

5

Pour une application optimale de la colle lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention décrit ultérieurement, on utilisera un taux de solvant compris plus préférentiellement entre 10% et 30%, encore plus préférentiellement compris entre 10% et 20%.

10 Contrairement aux compositions adhésives connues de l'homme du métier à base d'élastomère diénique, par exemple p-VSBR, le présent secondaire d'adhésion ne nécessite pas la présence d'eau, c'est en cela qu'il peut être qualifiée de "non-aqueux" bien qu'il puisse supporter sans dommage la présence d'eau en faible quantité, cette dernière étant de préférence présente à un taux inférieur à 5%, plus préférentiellement inférieur à 2% (% en poids de colle finale, prête à l'emploi).

15

Afin d'obtenir des temps de cuisson compatibles avec ceux du caoutchouc, la colle ci-dessus peut comporter avantageusement des accélérateurs et activateurs connus de polymérisation de la résine elle-même, tels que sels de cobalt II (par exemple le 2-éthylhexanoate de cobalt),
20 diméthylaniline (DMA) ou diéthylaniline (DEA), N,N-diméthylacétoacétamide (DMAA) ou N,N-diéthylacétoacétamide (DEAA), ceci à des taux typiquement compris entre 0,3 et 3,0 pce (Parties en poids pour Cent parties d'Elastomère).

20

La colle peut comporte également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans des compositions adhésives destinées au collage de caoutchoucs diéniques, tels que des charges
25 renforçantes comme le noir de carbone ou la silice, des agents anti-vieillessement, par exemple des antioxydants, des plastifiants, des agents de couplage, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, des accélérateurs, des activateurs ou retardateurs de vulcanisation, des accepteurs et donneurs de méthylène (tels
30 que HMT ou H3M), des résines renforçantes tels que résorcinol, bismaléimide, des résines tackifiantes.

30

Le système de réticulation (vulcanisation) proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type
35 sulfénamide. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter le cas échéant divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, etc. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris
40 entre 0,5 et 5,0 pce.

40

La colle précédemment décrite peut être préparée en partant par exemple d'un latex d'élastomère diénique, en particulier p-VSBR, en extrayant l'eau du latex puis en incorporant à l'élastomère la résine en solution dans du styrène.

5

L'étape d'extraction de l'eau du latex peut être conduite par tout moyen connu de l'homme du métier, notamment par l'action d'un agent coagulant tel qu'un sel, une base ou un acide, par exemple par coagulation dans un mélange acétone-eau en milieu acide (ex : HCl) puis neutralisation (à l'eau ou par action d'une base faible), suivie d'une étape de récupération du filtrat et séchage (évaporation du solvant).

10

L'extraction de l'eau du latex peut être également conduite par distillation azéotropique, auquel cas l'élastomère est mis en solution dans un solvant organique tel que le toluène et une étape supplémentaire peut être ajoutée afin de procéder à une extraction finale, au moins partielle, du (des) solvant(s) organique(s) utilisé(s).

15

C'est préférentiellement au cours de l'étape d'incorporation de l'élastomère à la résine que tous les additifs de la colle, notamment son système de réticulation, sont ajoutés. De préférence, ces additifs sont eux-mêmes présentés en solution ou en suspension (cas par exemple du noir de carbone et du ZnO qui sont insolubles) dans un liquide organique approprié, de préférence le même que celui utilisé, le cas échéant, pour l'étape de distillation azéotropique.

20

Dans la colle précédemment décrite, le rapport pondéral résine/élastomère diénique, en particulier résine/ p-VSBR, est de préférence choisi entre 1 et 8. Plus préférentiellement, il est compris entre 1,5 et 7,0, par exemple entre 2,0 et 6,0. Une valeur comprise dans un domaine de 3 à 5 (par exemple voisine ou égale à 4) s'est révélée optimale dans un grand nombre de cas.

25

30 I-3. – Procédé de l'invention

Le procédé selon l'invention, pour faire adhérer un polyuréthane cuit (polymérisé) à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, comporte les étapes suivantes :

- appliquer sur le polyuréthane solide le primaire d'adhésion précédemment défini ;
- 35 - polymériser le primaire d'adhésion et le polyuréthane ainsi recouvert de son primaire d'adhésion ;
- déposer ensuite sur le polyuréthane ainsi préadhésivé le secondaire d'adhésion précédemment défini ;
- mettre la composition d'élastomère diénique à l'état cru au contact du polyuréthane
- 40 ainsi encollé ;

- faire cuire l'ensemble, de préférence sous pression.

Pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, le polyuréthane doit se trouver dans un état au moins partiellement polymérisé (soit "prépolymérisé"), c'est-à-dire suffisamment
5 solide pour recevoir le primaire d'adhésion, qui plus est dans la forme qu'il aura essentiellement (aux éventuelles opérations de découpe ultérieures près) dans le composite final.

Le polyuréthane peut être disponible tel quel à l'état solide ou prépolymérisé, ou bien
10 préparé juste avant mise en œuvre de la première étape du procédé ci-dessus, de manière bien connue de l'homme du métier à partir d'un prépolymère uréthane liquide, du type coulable ou injectable, et d'un composé durcisseur ("*curing agent*"), par exemple un polyol ou un composé polyaminé. La durée de cette étape de prépolymérisation peut varier selon les
15 conditions particulières adoptées, typiquement de quelques minutes à quelques heures (par exemple entre 30 min et 3 h) pour une température de préférence comprise entre 80°C et 120°C (par exemple d'environ 110°C), étant entendu que l'emploi d'un catalyseur de polymérisation (par exemple une amine tertiaire ou un acide gras en C₁₈) peut permettre de réduire la durée d'une telle étape à quelques minutes seulement.

20 A titre d'exemples de tels prépolymères uréthane, on peut citer les produits Adiprene® (séries L) et Vibrathane® de la société Crompton, Baytec® de Bayer.

Les agents durcisseurs de prépolymère uréthane sont bien connus. On citera par exemple, à titre de polyols, des diols tels que par exemple éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène
25 glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, ou des triols tels que par exemple le glycérol ; à titre de composés aminés, on citera par exemple des composés diphénylméthane tels que le 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane (en abrégé "MOCA"), le 2,2'-dichloro-3,3',5,5'-tetraéthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane (en abrégé "MCDEA"), des diamines toluènes tels que la 3,5-diméthylthio-2,4-toluène diamine, la 3,5-diéthyl-2,4-toluène diamine, des
30 benzoates tels que le triméthylène glycol-di-p-aminobenzoate, le polytétraméthylène glycol-di-p-aminobenzoate.

Bien entendu, d'autres additifs tels que colorant, charge, dispersant, antioxydant, ou autre stabilisant, pourraient être ajoutés en même temps que le durcisseur.

35

On applique donc, au cours d'une première étape, le primaire d'adhésion sur le polyuréthane au moins prépolymérisé, par tout moyen connu tel qu'une pulvérisation, passage dans un bain, ou par une application au pinceau ou à la spatule.

Cette étape d'application du primaire d'adhésion peut être avantageusement précédée d'une étape préalable de préparation, activation de la surface du polyuréthane, notamment par une action mécanique (par exemple un brossage) voire chimique, à la condition toutefois que cette activation, notamment lorsqu'elle est de nature chimique, ne perturbe pas l'efficacité du système adhésif de l'invention. Une telle préparation de surface peut favoriser l'ancrage mécanique du primaire d'adhésion et éviter notamment une évaporation trop rapide du composé polyisocyanate à la surface du polyuréthane.

L'étape qui suit de polymérisation du primaire d'adhésion et du polyuréthane ainsi recouvert de son primaire, est de préférence conduite par traitement thermique dans un domaine de température compris plus préférentiellement entre 90°C et 120°C (par exemple entre 100 et 115°C) afin de ne pas dégrader les propriétés mécaniques du produit. Plus préférentiellement encore, cette cuisson est opérée sous pression, par exemple en autoclave sous une pression comprise entre 4 et 8 bars, afin d'éviter un bullage possible du polyisocyanate qui, s'il est liquide (cas du TDI), peut avoir tendance à s'évaporer.

On pense que c'est au cours de cette étape de polymérisation, dont la durée est typiquement comprise entre 10 et 20 h, que d'une part sont réalisés la réaction finale au sein du primaire d'adhésion entre les groupes fonctionnels réactifs de la résine polyester ou vinylester et les groupes isocyanate, ainsi que l'accrochage chimique entre les groupes fonctionnels présents à la surface du polyuréthane et les groupes isocyanate libres (en excès) du primaire, que d'autre part le polyuréthane subit sa post-cuisson ou polymérisation complète lui permettant d'atteindre ses propriétés, notamment mécaniques, nominales.

Le primaire ainsi déposé et cuit sur le polyuréthane préadhésivé est très stable dans le temps et pourrait être stocké, de préférence à l'abri de pollutions diverses telles que poussières, avant utilisation du secondaire d'adhésion. Mais on préfère généralement mettre en œuvre l'étape suivante immédiatement après.

Sur le polyuréthane ainsi cuit et préadhésivé, on dépose ensuite le secondaire d'adhésion précédemment décrit, par tout moyen connu (par exemple pinceau, spatule, pulvérisation), puis on recouvre le tout de la composition d'élastomère diénique à l'état cru.

L'étape ultime consiste alors à faire cuire l'ensemble, de préférence sous pression, afin de permettre la réticulation de la colle et du primaire d'adhésion, ainsi que la vulcanisation complète du caoutchouc.

I-4. – Composite de l'invention

L'invention s'applique à tout type de composite susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit, comportant au moins une première partie en polyuréthane solidaire d'une seconde partie en composition de caoutchouc diénique via une interphase adhésive, ladite interphase adhésive étant à base :

5

- d'une part du composé polyisocyanate et de la résine polyester ou vinylester comportant les fonctions réactives vis-à-vis des groupes isocyanates dudit composé polyisocyanate, polyisocyanate et résine provenant du primaire d'adhésion ;
- d'autre part de l'élastomère diénique (en particulier p-VSBR) et du composé apte à se
10 lier à ladite résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion, provenant du secondaire d'adhésion.

Dans le composite de l'invention, de préférence, le composé du secondaire d'adhésion apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire, consiste lui-même en une résine
15 vinylester ou polyester. L'emploi d'une résine identique dans le primaire et le secondaire, notamment d'une résine du type époxyvinylester, est notamment avantageux, l'interphase adhésive du composite étant dans ce cas simplement à base des trois constituants essentiels que sont le composé polyisocyanate, la résine polyester ou vinylester comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis de groupes isocyanate dudit polyisocyanate, et enfin
20 l'élastomère diénique, notamment p-VSBR.

De préférence, dans ce composite selon l'invention, l'épaisseur de l'interphase adhésive, après cuisson, est comprise entre 0,02 et 0,50 mm, plus préférentiellement entre 0,02 et 0,10 mm.

25 Par l'expression interphase adhésive "à base de", il faut bien entendu entendre ici une interphase comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants de base utilisés pour cette interphase, certains d'entre eux, notamment primaire et secondaire d'adhésion, étant destinés à réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication des
30 composites ou articles finis comportant de tels composites, en particulier au cours de l'étape de cuisson finale.

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères
35 diènes c'est-à-dire de monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non. L'élastomère diénique utilisé est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-
40 styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères.

Un mode de réalisation préférentiel consiste à utiliser un élastomère "isoprénique", c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de
5 synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

L'élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4. Parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus
10 préférentiellement encore supérieur à 98%. Selon d'autres modes de réalisation préférentiels, l'élastomère diénique peut être constitué, en tout ou partie, d'un autre élastomère diénique tel que, par exemple, un élastomère SBR utilisé en coupage ou non avec un autre élastomère, par exemple du type BR.

15 Ladite composition de caoutchouc peut comporter également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les matrices de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, tels que par exemple des charges renforçantes comme le noir de carbone ou des charges inorganiques comme la silice, des agents de couplage pour charge inorganique, des agents anti-vieillessement, des antioxydants, des agents plastifiants ou des huiles
20 d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique (notamment des huiles très faiblement ou non aromatiques, par exemple du type naphthéniques ou paraffiniques, à haute ou de préférence à basse viscosité, des huiles MES ou TDAE, des résines plastifiantes à haute Tg supérieure à 30°C), des agents facilitant la mise en œuvre (processabilité) des compositions à l'état cru, des résines tackifiantes, un système de
25 réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, des accélérateurs, des activateurs ou retardateurs de vulcanisation, des agents antiréversion, des accepteurs et donneurs de méthylène tels que par exemple HMT (hexaméthylènetétramine) ou H3M (hexaméthoxyméthylmélamine), des résines renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des systèmes promoteurs d'adhésion connus du type sels métalliques par
30 exemple, notamment sels de cobalt ou de nickel.

I-5. – Application à la fabrication de bandages pneumatiques ou non pneumatiques

L'invention concerne également tout bandage pour véhicule routier, qu'il soit du type
35 pneumatique ou non pneumatique, dans lequel coopèrent ou sont associées au moins une partie de structure en élastomère diénique avec au moins une partie de structure en polyuréthane.

L'invention s'applique particulièrement à un bandage pneumatique (i.e., conventionnel) dont
40 au moins une partie de la structure, zone bourrelet, flanc ou sommet du pneumatique,

comporte un élément en polyuréthane, en particulier à haut module en extension, au contact d'un autre élément en élastomère diénique.

L'invention s'applique également particulièrement à un bandage non pneumatique tel que décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-1 359 028 précitée, ayant une structure portante flexible s'étendant circonférentiellement autour d'un axe de rotation, une bande de roulement à la périphérie radialement extérieure de la structure portante, et au moins une zone de fixation, radialement du côté de l'axe de rotation, pour l'immobilisation de ladite structure portante à un disque de roue, la structure portante comportant (référence faite à la figure annexée) :

- une pluralité d'éléments de support 2 s'étendant essentiellement transversalement, dont une première partie est disposée au moins en regard d'une partie de la bande de roulement 13, et dont une autre partie est disposée au-delà de la bande de roulement, lesdits éléments de support 2 étant juxtaposés circonférentiellement et répartis tout autour de la circonférence ;
- une structure d'interconnexion 3 en élastomère diénique, assurant une interconnexion circonférentiellement entre les éléments de support 2 ;
- une pluralité d'articulations élastiques 4 en polyuréthane, chacune disposée au moins en partie entre la structure d'interconnexion 3 et la première partie de chaque élément de support ;
- ladite structure d'interconnexion 3 en élastomère diénique étant reliée aux articulations élastiques 4 en polyuréthane au moyen d'une interphase adhésive à base du composé polyisocyanate, de la résine polyester ou vinylester et de l'élastomère p-VSBR précédemment décrits.

La figure annexée illustre un mode de réalisation particulier d'un tel bandage dans lequel le profil du bandage délimite une cavité interne torique de section ovoïdale. Le bandage 1 comporte deux zones de fixation 11 séparables axialement, deux flancs 12 et une bande de roulement 13. La bande de roulement 13 comporte plusieurs nervures parallèles, mais cet aspect n'a bien entendu aucun caractère limitatif. Les flancs 12 sont arrondis et occupent la majeure partie de la hauteur radiale du bandage 1. La structure portante comporte des éléments de support 2 encore appelés arceaux radiaux. Ces éléments de support 2 sont adjacents circonférentiellement et s'étendent chacun sensiblement radialement d'une zone de fixation 11 à l'autre.

A titre d'exemple, les arceaux 2 peuvent comportent un empilage de lames en matière composite, flexibles, superposées avec interposition d'une couche d'élastomère diénique ou de polyuréthane entre lesdites lames. Le faisceau de lames ainsi collées les unes sur les autres forme une poutre apte à être sollicitée en flexion. Cet aspect de la constitution du

lamifié n'est cependant pas limitatif. Pour plus de détail, on pourra se reporter à la demande EP-A-1 359 028 précitée et à sa figure 2.

5 La structure portante comporte aussi une structure d'interconnexion 3 entre les éléments de support 2, de préférence arrangée radialement entre la bande de roulement 13 et les éléments de support 2. La structure d'interconnexion 3 est capable de répartir une sollicitation radiale circonférentiellement entre plusieurs éléments de support 2, tout en autorisant des différences de déplacement entre éléments de support adjacents. A cette fin, la structure d'interconnexion 3 comporte de préférence un renfort orienté sensiblement circonférentiellement, par exemple 10 un renfort monofilamentaire 30 noyé dans une matrice élastomérique 31, bobiné en plusieurs endroits pour ceinturer l'ensemble des éléments de support 2 en regard de la bande de roulement 13, elle-même étant de préférence en caoutchouc diénique. Les spires de renfort monofilamentaire 30 sont dans ce cas particulier arrangées radialement par-dessus une couche 32 d'une matière élastomérique. Le renfort monofilamentaire 30 est enroulé 15 sensiblement circonférentiellement, c'est à dire selon un angle proche de 0° par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe. Il peut s'agir d'un bobinage dudit renfort monofilamentaire 30 selon le nombre de tours voulu ou, ce qui est équivalent, il peut s'agir d'anneaux monofilamentaires en nombre voulu. Notons que l'on pourrait, en variante du renfort monofilamentaire 30, utiliser de nombreux câbles parmi ceux qui sont couramment utilisés 20 comme renforcement à zéro degré disposé à l'intérieur de la bande de roulement des pneumatiques usuels. On pourrait aussi utiliser un renfort ayant la forme d'une lame ou un ruban par exemple en matière composite renforcée, plutôt qu'un renfort monofilamentaire. Là encore, la lame ou le ruban est bobiné selon le nombre de tours voulu ou utilisé sous la forme d'anneaux employés en nombre voulu.

25 Pour d'autres détails sur la constitution de ces éléments de support et de la structure d'interconnexion, le lecteur pourra se reporter utilement à la demande de brevet WO 00/37269 précitée.

30 On voit sur la figure que les éléments de support 2 et la structure d'interconnexion 3 sont reliées par des articulations élastiques 4. Chaque élément de support 2 est surmonté radialement d'une telle articulation élastique 4, qui assure la liaison mécanique entre les éléments de support 2 et la structure d'interconnexion 3, les efforts transmis des uns à l'autre passant par lesdites articulations élastiques 4. Dans un mode préféré de réalisation de 35 l'invention, lesdits éléments de support 2 sont axialement continus en regard de la bande de roulement et au-delà, jusqu'aux zones de fixation 11. On voit que chaque élément de support 2 comporte une partie médiane 25 correspondant sensiblement à la largeur de la structure d'interconnexion 3. C'est de cette façon qu'est réalisée, dans l'exemple non limitatif illustrant l'invention, ladite première partie (de chaque élément de support) disposée au 40 moins en regard d'une partie de la bande de roulement. La structure d'interconnexion 3

occupe sensiblement toute la largeur (w) de la bande de roulement 13. Chaque articulation élastique 4 permet de relier la partie médiane 25 des éléments de support 2 à la structure d'interconnexion 3. On voit aussi que chaque élément de support 2 comporte, de chaque côté du bandage, une partie latérale 26 s'étendant dans le flanc 12 et rejoignant la zone de fixation 11. C'est de cette façon qu'est réalisée, dans l'exemple non limitatif illustrant l'invention, ladite autre partie (de chaque élément de support) disposée au-delà de la bande de roulement, là où les éléments de support sont fléchis lorsque le bandage est chargé.

A titre de variante possible de réalisation telle que déjà décrite dans la demande EP-A-1 359 028 précitée, le bandage 1 peut comporter ou non une peau extérieure 120 lui donnant un aspect uniforme comme on le voit à la partie droite de la figure ; cette peau 120, non conçue pour transmettre des efforts ni entre éléments de support ni entre éléments de support et structure d'interconnexion, recouvre simplement l'ensemble des éléments de support 2, par l'extérieur de ceux-ci. Il pourrait également y avoir une matière entre les éléments de support 2, comblant partiellement ou complètement l'espace entre deux éléments de support 2 adjacents.

Dans le bandage pneumatique 1 de l'invention, tout ou partie des articulations élastiques 4, de préférence chacune d'entre elles, est en polyuréthane et la liaison entre le polyuréthane et le caoutchouc diénique de la structure d'interconnexion 3 est assurée grâce au système adhésif selon l'invention.

II. EXEMPLES DE REALISATION

II-1. Préparation du système adhésif

Pour la préparation du primaire d'adhésion, on mélange jusqu'à l'obtention d'une composition homogène (durée : quelques minutes) environ 70 g de TDI avec environ 50 g d'une résine époxyvinylester à base novolaque et/ou bisphénolique ("ATLAC 590") comportant environ 10% en poids de styrène résiduel en tant que solvant de la résine (% en poids total de résine et styrène). Le rapport pondéral TDI sur résine à l'état sec est donc de l'ordre de 1,55.

On ajoute au primaire d'adhésion 50 g environ de polybutadiène fonctionnalisé vinylester en bouts de chaîne, à titre d'allongeur de chaîne (produit "Hycar X-168" de la société Novéon ; Mw égale à 3000 g/mol environ), selon un rapport pondéral allongeur de chaîne sur résine à l'état sec qui est donc égal à 1,1 environ.

Pour la préparation du secondaire d'adhésion ou colle, on part d'un latex d'élastomère p-VSBR dont on extrait l'eau par coagulation, puis on incorpore audit élastomère une résine vinylester en solution dans du styrène, à raison d'un rapport pondéral (résine/élastomère) égal à environ 4.

5

Plus précisément, on mélange dans un réacteur 210 ml d'acétone et 415 ml d'HCl 1% (pH égal à environ 1 à 2). Sous agitation et à température ambiante, on ajoute goutte à goutte (durée environ 45 min), sous courant d'azote, un mélange de 35 ml d'eau et de 50 g de latex p-VSBR ("Pyratex 240" de PolymerLatex) se présentant sous la forme d'une émulsion de polymère dans l'eau (40% de polymère – soit 20 g de p-VSBR – pour 60% d'eau et d'agents stabilisants basiques à pH 10-12). Simultanément, pour maintenir le pH à une valeur constante de 1-2, on ajoute goutte à goutte 40 ml d'HCl (10%). Le latex coagule ainsi de manière fine et régulière durant l'ajout. On laisse alors reposer jusqu'à une séparation complète de phases, l'élastomère flottant en surface. On sépare alors le polymère de la phase aqueuse puis on le lave avec de l'eau en plusieurs fois, pour ramener lentement le pH vers 7. Un dernier lavage peut être réalisé par exemple avec un mélange eau/acétone. Après avoir laissé décanter, on peut traiter le polymère avec un appareil permettant de pulvériser le polymère en des particules très fines. Enfin, on filtre et on sèche le polymère pendant 12 heures, sous vide, à une température de 60°C.

20

Les 20 g de p-VSBR ainsi obtenus sont ajoutés à 125 g de résine époxyvinylester ("ATLAC 590" – 80 g de vinylester sec pour 45 g de styrène) et on laisse reposer pendant une nuit. Le polymère gonfle en absorbant la résine.

25 On ajoute ensuite le reste des composants (noir, agents de vulcanisation, etc.), selon la formulation détaillée indiquée dans le tableau 1 annexé (les quantités en pce sont des parties en poids pour 100 parties d'élastomère p-VSBR), directement dans un mélangeur externe (outil à cylindres), à température ambiante, et on mélange le tout jusqu'à l'obtention d'une colle homogène, de couleur noire. La colle ainsi préparée contient avantageusement moins de 30 1% d'eau (% en poids de composition finale, prête à l'emploi).

Afin d'augmenter la viscosité de la colle mais aussi de diminuer la quantité de solvant dégagée lors de la cuisson ultérieure du composite sous presse, il est possible de sécher la résine vinylester sous un vide élevé avant de la mélanger avec l'élastomère, par exemple 35 jusqu'à un taux de styrène résiduel compris entre 10% et 15%. Soulignons encore que, bien que cette colle comporte une certaine quantité résiduelle de solvant, elle n'a pas les inconvénients habituels des colles à solvant car le styrène réagit totalement lors de la mise en œuvre de la colle en prenant part à la polymérisation de cette dernière ; il n'a donc pas à être évaporé.

40

II-2. Préparation des composites - Caractérisation

Pour la préparation d'un composite caoutchouc/ polyuréthane conforme à l'invention, on met en œuvre le procédé de l'invention selon les étapes précédemment décrites, en procédant plus précisément comme indiqué ci-après.

On utilise comme prépolymère uréthane de départ le produit Adiprène® LF930A de la société Crompton, consistant en un prépolymère polyéther terminé-TDI. Ce dernier est coulé dans un moule de forme prédéterminée (imposée par la forme du composite visé) en présence de son agent durcisseur (MCDEA), et soumis à une prépolymérisation de 45 min à une température de 110°C, afin de le rendre solide sous cette forme prédéfinie (ici une simple bande de polyuréthane présentant après découpage une largeur de 25 mm, longueur d'au moins 150 mm et épaisseur d'environ 2 mm).

Après un broyage mécanique, on applique le primaire d'adhésion, au pinceau, sur la couche de polyuréthane ainsi prépolymérisé, selon une couche d'épaisseur égale à environ 50 à 100 µm.

Le polyuréthane et le primaire d'adhésion qui le recouvre sont alors polymérisés par cuisson pendant 24 heures à 110°C, en autoclave, sous une pression de 6 bars.

Sur le polyuréthane ainsi cuit et préadhésivé, est appliqué ensuite le secondaire d'adhésion, à la spatule, selon une couche d'épaisseur égale à environ 0,5 mm.

On recouvre le tout avec une couche de composition de caoutchouc diénique à l'état cru (bande de mêmes dimensions que la première couche en polyuréthane), dont la formulation correspond à une composition de caoutchouc connue à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone, utilisable notamment comme gomme de calandrage d'armature de renforcement d'une carcasse de bandage pneumatique conventionnel ; deux formulations différentes (exprimées en pce) sont données à titre d'exemples dans le tableau 2.

L'ensemble est finalement cuit sous presse, par exemple à 165°C pendant 55 min, sous une pression de 20 bars permettant la fin de la polymérisation du secondaire d'adhésion sur le primaire et sur le caoutchouc, ainsi que la vulcanisation ou cuisson du caoutchouc.

Ces paramètres de cuisson ne sont qu'indicatifs, ceux-ci pouvant être modifiés (par exemple cuisson à 165°C pendant 15 à 30 min sous une pression de 20 bar) notamment grâce à l'emploi de quantités variables d'accélérateurs ou d'activateurs de polymérisation de la résine du secondaire d'adhésion.

Le composite ainsi obtenu est ensuite soumis à un test de pelage connu tel que décrit dans la norme internationale ISO 8510-1:1990(F), consistant à séparer par arrachement les deux parties respectives en polyuréthane et en caoutchouc diénique, le test étant conduit à température ambiante (23°C) ainsi qu'à température élevée (90°C).

5

On observe alors des forces d'arrachage très élevées sur le composite conforme à l'invention ainsi préparé, non seulement à froid (pouvant atteindre 1000 à 1200 N de charge pour une largeur de 25 mm) mais encore à chaud à 90°C (plus de 700 N de charge pour cette même largeur de 25 mm), ce qui est d'autant plus inattendu et illustre immédiatement pour l'homme du métier l'excellente performance du système adhésif selon l'invention.

10

Dans les deux cas, le composite de l'invention présente, lors du pelage, une rupture non pas dans l'interphase adhésive, mais dans la couche d'élastomère, ce qui illustre un niveau d'adhésion très élevé à froid comme à chaud.

15

La même opération conduite sans primaire d'adhésion montre que le polyuréthane et le caoutchouc ne collent pas ensemble, à basse comme à haute température.

20

En conclusion, a été trouvé un système adhésif nouveau particulièrement efficace qui permet de faire coller directement un polyuréthane cuit à du caoutchouc cru, en évitant notamment tous les inconvénients antérieurs précités du collage de polyuréthane cuit sur du caoutchouc lui-même cuit, notamment l'emploi de colles polyuréthane liquides de performance insuffisante en termes d'adhésion à chaud.

Tableau 1

noir de carbone (N683)	50
résine tackifiante	1
résine formophénolique	10
HMT	3.3
accélérateur de polymérisation (1)	2
activateur de polymérisation (2)	0.5
ZnO	3
acide stéarique	1
soufre	2.2
accélérateur de vulcanisation (3)	0.9

- (1) 2-éthylhexanoate de cobalt II
(accélérateur "NL-51P" de Akzo Nobel);
- (2) N,N-diéthylacétoacétamide
("Promotor C" de Akzo Nobel) ;
- (3) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide
("Santocure CBS" de la société Flexsys).

5

10

Tableau 2

caoutchouc naturel	100	55
élastomère SBR	-	15
élastomère BR	-	30
noir de carbone (N326)	66	50
antioxydant (1)	2.2	1.5
huile d'extension	2	10
ZnO	7.5	5.0
acide stéarique	0.6	0.6
soufre	4.5	3.0
accélérateur de vulcanisation (2)	0.7	0.9

- (1) N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine;
("Santoflex 6-PPD" de la société Flexsys) ;
- (2) N-dicyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide
("Santocure CBS" de la société Flexsys).

15

REVENDEICATIONS

- 5 1. Primaire d'adhésion utilisable pour le collage d'un polyuréthane polymérisé à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, caractérisé en ce qu'il comporte un composé polyisocyanate et une résine polyester ou vinylester comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, en excès, dudit polyisocyanate.
- 10 2. Primaire selon la revendication 1, le composé polyisocyanate étant choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates, les triisocyanates et les mélanges de tels composés.
3. Primaire selon la revendication 2, le composé polyisocyanate étant un diisocyanate.
- 15 4. Primaire selon la revendication 3, le composé diisocyanate étant choisi dans le groupe constitué par le diphenylméthane diisocyanate (MDI), le toluène diisocyanate (TDI) et les mélanges de ces composés.
5. Primaire selon la revendication 4, le composé diisocyanate étant le TDI.
- 20 6. Primaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, la résine étant une résine vinylester.
7. Primaire selon la revendication 6, la résine vinylester étant une résine époxyvinylester.
- 25 8. Primaire selon la revendication 7, la résine époxyvinylester étant une résine à base novolaque et/ou bisphénolique.
9. Primaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comportant en outre un
- 30 solvant de la résine.
10. Primaire selon la revendication 9, le solvant de la résine étant du styrène.
11. Primaire selon la revendication 10, le taux de styrène dans la résine étant compris entre
- 35 5% et 15% (% en poids total de résine et de son solvant associé).
12. Primaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, le rapport pondéral polyisocyanate sur résine à l'état sec, calculé sur une base molaire de polyisocyanate TDI, étant compris entre 0,5 et 2,0.

40

13. Primaire selon la revendication 12, le rapport pondéral polyisocyanate sur résine à l'état sec, calculé sur une base molaire de polyisocyanate TDI, étant compris entre 1,0 et 1,8.
14. Primaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comportant en outre, à titre
5 d'allongeur de chaîne, un élastomère diénique de bas poids moléculaire.
15. Primaire selon la revendication 14, l'allongeur de chaîne ayant une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 2000 et 4000 g/mol.
- 10 16. Primaire selon les revendications 14 ou 15, l'allongeur de chaîne étant un polybutadiène.
17. Primaire selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, l'allongeur de chaîne étant un élastomère diénique fonctionnalisé vinylester ou polyester en bouts de chaîne.
- 15 18. Primaire selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, le rapport pondéral allongeur de chaîne sur résine à l'état sec étant compris entre 0 et 1,5, de préférence entre 0,8 et 1,4.
- 20 19. Utilisation, pour le collage d'un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, d'un primaire d'adhésion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 25 20. Polyuréthane préadhésivé recouvert d'un primaire d'adhésion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
21. Système adhésif utilisable pour le collage d'un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, comportant un primaire d'adhésion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 et, à titre de secondaire d'adhésion, une composition adhésive à
30 base d'un élastomère diénique et d'un composé apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion.
22. Système adhésif selon la revendication 21, l'élastomère diénique du secondaire d'adhésion étant un élastomère polyvinylpyridine-styrène-butadiène (en abrégé "p-VSBR").
- 35 23. Système adhésif selon les revendications 21 ou 22, le composé du secondaire d'adhésion apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion, étant une résine vinylester ou polyester.

24. Système adhésif selon la revendication 23, la résine du secondaire d'adhésion étant une résine vinylester, de préférence une résine époxyvinylester.

25. Utilisation, pour le collage d'un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, d'un système adhésif selon l'une quelconque des revendications 21 à 24.

26. Utilisation selon les revendications 19 ou 25, l'élastomère diénique de la composition à l'état cru étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène et les mélanges de ces élastomères.

27. Procédé pour faire adhérer un polyuréthane cuit à une composition d'élastomère diénique à l'état cru, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

15

- appliquer sur le polyuréthane prépolymérisé un primaire d'adhésion selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 ;
- polymériser le primaire d'adhésion et le polyuréthane ainsi recouvert de son primaire ;
- déposer ensuite sur le polyuréthane ainsi préadhésivé un secondaire d'adhésion à base d'un élastomère diénique et d'un composé apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion ;
- mettre la composition d'élastomère diénique à l'état cru au contact du polyuréthane ainsi encollé ;
- faire cuire l'ensemble, de préférence sous pression.

25

28. Procédé selon la revendication 27, l'élastomère diénique du secondaire d'adhésion étant un élastomère polyvinylpyridine-styrène-butadiène (en abrégé "p-VSBR").

29. Procédé selon les revendications 27 ou 28, le composé du secondaire d'adhésion apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion, étant une résine vinylester ou polyester, de préférence une résine vinylester.

30

30. Procédé selon la revendication 29, la résine du secondaire d'adhésion étant une résine époxyvinylester, de préférence une résine époxyvinylester à base novolaque et/ou bisphénolique.

35

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, l'étape d'application du primaire d'adhésion étant précédée d'une étape préalable d'activation mécanique et/ou chimique de la surface du polyuréthane.

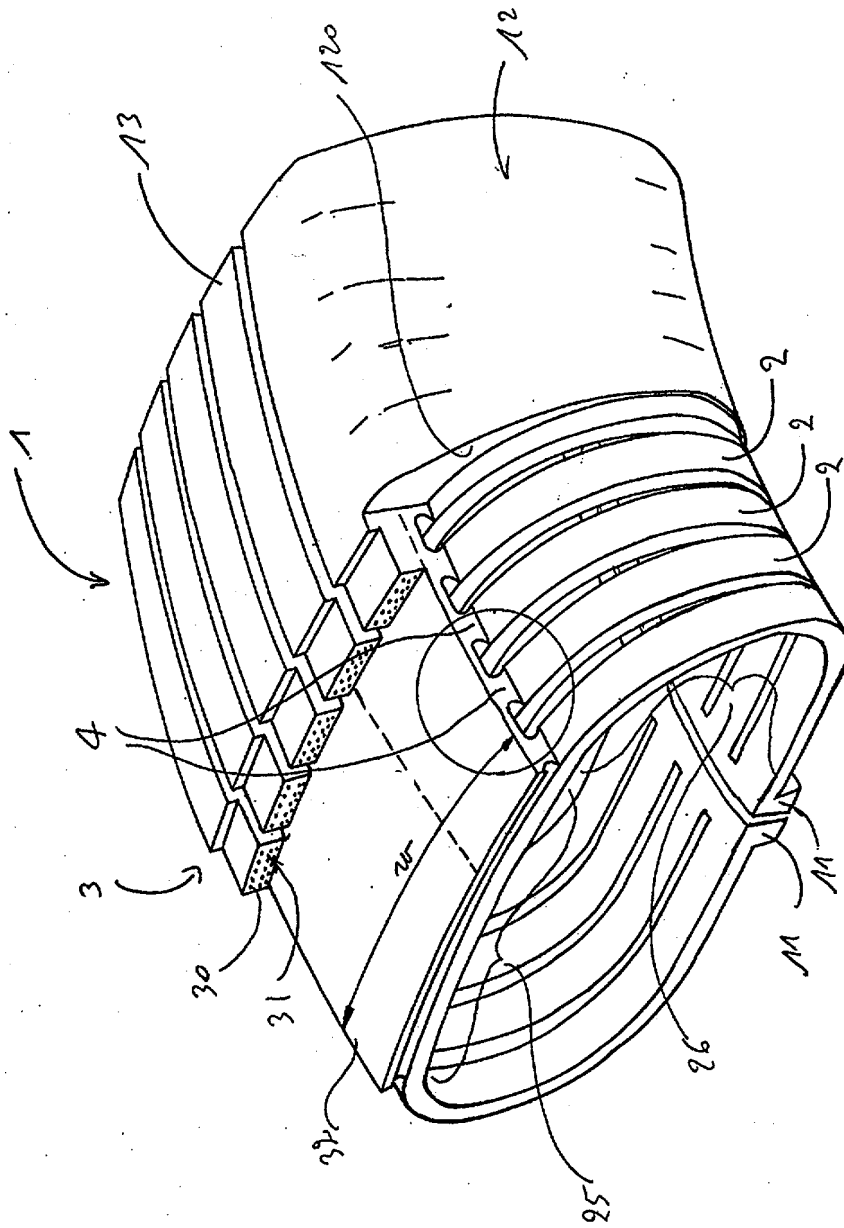
40

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, l'étape de polymérisation du primaire d'adhésion sur le polyuréthane étant conduite à une température comprise entre 90°C et 120°C, de préférence sous pression.
- 5 33. Procédé selon la revendication 32, la durée de l'étape de polymérisation du primaire d'adhésion étant comprise entre 10 et 20 heures.
34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 28 à 33, le taux de p-VSBR dans le secondaire d'adhésion étant compris entre 10% et 40% (% en poids de secondaire d'adhésion
10 à l'état sec).
35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 34, le taux de résine dans le secondaire d'adhésion étant compris entre 40% et 80% (% en poids de secondaire d'adhésion
15 à l'état sec).
36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 35, le secondaire d'adhésion comportant en outre, en tant que solvant de la résine, entre 0% et 40% de styrène (% en poids
20 de secondaire d'adhésion prêt à l'emploi).
37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 36, le secondaire d'adhésion comportant en outre un accélérateur et un activateur de polymérisation.
38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 37, le secondaire d'adhésion comportant en outre un système de réticulation, de préférence à base de soufre et
25 d'accélérateur sulfénamide).
39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 27 à 38, le secondaire d'adhésion comportant en outre une charge renforçante, de préférence choisie dans le groupe constitué
30 par le noir de carbone et la silice).
40. Composite comportant au moins une première partie en polyuréthane solidaire d'une seconde partie en caoutchouc diénique au moyen d'une interphase adhésive, caractérisée en ce que ladite interphase adhésive est à base d'au moins un composé polyisocyanate, une résine polyester ou vinylester comportant des groupes fonctionnels réactifs vis-à-vis de
35 groupes isocyanates dudit polyuréthane, un élastomère diénique et un composé apte à se lier à ladite résine vinylester ou polyester).
41. Composite selon la revendication 40, l'élastomère diénique du secondaire d'adhésion étant un élastomère polyvinylpyridine-styrène-butadiène (en abrégé "p-VSBR").
40

42. Composite selon les revendications 40 ou 41, le composé du secondaire d'adhésion apte à se lier à la résine vinylester ou polyester du primaire d'adhésion, consistant en une résine vinylester ou polyester.
- 5 43. Composite selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, l'interphase adhésive étant à base d'au moins un composé polyisocyanate, une résine époxyvinylester et un élastomère p-VSBR.
- 10 44. Utilisation d'un composite selon l'une quelconque des revendications 40 à 43 pour la fabrication d'un article en caoutchouc.
45. Utilisation selon la revendication 44, pour la fabrication ou le renforcement d'un système de liaison au sol de véhicules automobiles.
- 15 46 Article en caoutchouc comportant un composite selon l'une quelconque des revendications 40 à 43.
47. Article selon la revendication 46, consistant en un système de liaison au sol de véhicules automobiles.
- 20 48. Article selon la revendication 47, consistant en un bandage pneumatique ou un bandage non pneumatique.

1/1

Figure





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 651866
FR 0407666

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 690 987 A (ISHIKAWA HIDENOBU ET AL) 1 septembre 1987 (1987-09-01)	1-18, 20-24, 40-48 19,25-39	C09J175/14 C09J147/00 B60C1/00 B32B27/04 B32B27/40
A	* exemple 2 *		
X	EP 0 318 962 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 7 juin 1989 (1989-06-07) * exemple 2 * * page 6, ligne 16 - ligne 17 *	1-48	
X	GB 1 447 674 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25 août 1976 (1976-08-25)	1-18, 20-24, 40-48 19,25-39	
A	* exemple 1 *		
A	US 2 905 582 A (ALSTADT DONALD M ET AL) 22 septembre 1959 (1959-09-22) * colonne 1, ligne 18 - ligne 19 * * exemples * * colonne 1, ligne 70 - ligne 72 * * colonne 3, ligne 58 * * colonne 7, ligne 68 *	1-48	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C09J C08G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		3 janvier 2005	Müller, M
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0407666 FA 651866**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-01-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4690987 A	01-09-1987	JP 1872839 C	26-09-1994
		JP 5086416 B	13-12-1993
		JP 60250023 A	10-12-1985
		DE 3519117 A1	28-11-1985

EP 0318962 A	07-06-1989	JP 1141908 A	02-06-1989
		DE 3854571 D1	16-11-1995
		DE 3854571 T2	21-03-1996
		EP 0318962 A2	07-06-1989
		US 4918150 A	17-04-1990

GB1447674 A	25-08-1976	JP 862522 C	30-05-1977
		JP 49077994 A	26-07-1974
		JP 51033599 B	20-09-1976
		DE 2359526 A1	30-05-1974
		FR 2207935 A1	21-06-1974
		NL 7316338 A ,B	31-05-1974

US 2905582 A	22-09-1959	AUCUN	
