





Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces-EA3492, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75005 Paris (FR).

(74) **Mandataire** : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée** :

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

### Procédé de traitement d'un élément de renfort textile par plasma

[001] L'invention concerne les éléments de renfort textile de pneumatiques, particulièrement de pneumatiques pour véhicules de tourisme, deux roues ou pour aéronef et leurs procédés de fabrication.

5 [002] Un pneumatique à armature de carcasse radiale comprend une bande de roulement, deux bourrelets comprenant chacun une tringle, deux flancs reliant les bourrelets à la bande de roulement et une ceinture, ou armature de sommet, disposée circonférentiellement entre l'armature de carcasse et la bande de roulement. Les armatures de carcasse et de sommet peuvent comprendre des éléments de renforts comprenant des fibres textiles, par exemple en polyester. Ces fibres textiles prennent  
10 généralement la forme d'un retors ou bien d'un tissu. Les fibres sont noyées dans une matrice de caoutchouc pour former une nappe de renfort.

[003] Dans le cas d'un retors, un filé constitué de fibres monofilamentaires textiles est surtordu de façon à former un surtors. Puis, plusieurs surtors sont retordus ensemble de façon à former un retors.

15 [004] Dans le cas d'un tissu, plusieurs retors sont assemblés à l'aide d'un ou plusieurs fils de trame par tissage de façon à former un tissu.

[005] On connaît de l'état de la technique un procédé de traitement chimique de tels retors.

20 [006] Au cours de ce procédé, on revêt tout d'abord l'élément de renfort d'un primaire d'adhésion. Le primaire d'adhésion comprend généralement une solution aqueuse à base d'époxy et d'isocyanates.

[007] Puis, on revêt l'élément de renfort revêtu du primaire d'adhésion d'une colle comprenant du résorcinol, du formaldéhyde et un latex, également appelée colle RFL.

25 [008] Le primaire d'adhésion permet d'améliorer la qualité de la liaison entre l'élément de renfort et la colle RFL alors que la colle RFL permet d'assurer l'adhésion entre l'élément de renfort et la matrice de caoutchouc à l'état réticulé.

[009] Ce procédé comprend donc deux étapes chimiques de revêtement de l'élément de renfort, ce qui le rend relativement fastidieux et coûteux.

30 [010] En outre, l'utilisation d'époxy et/ou d'isocyanate oblige à prendre certaines mesures de sécurité toxicologiques et environnementales coûteuses. En effet, il n'est pas rare que des impuretés soient présentes dans le bain comprenant le primaire d'adhésion, notamment de l'épychloridrine, produits dont il faut se protéger ou bien qu'il faut éliminer de façon appropriée.

35 [011] La présente invention a pour objectif de supprimer l'utilisation du primaire d'adhésion.

**[012]** A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'un élément de renfort textile dans lequel on expose, à pression atmosphérique, l'élément de renfort à un flux de plasma généré au moyen d'une torche à plasma et à partir d'un gaz comprenant au moins un composant oxydant.

5 **[013]** Le procédé selon l'invention permet de simultanément modifier physiquement et chimiquement une couche superficielle de l'élément de renfort se situant sous la surface exposée au flux de plasma. La combinaison de ces deux modifications permet d'obtenir une excellente adhésion entre la matrice en caoutchouc et l'élément de renfort tout en évitant l'utilisation d'un primaire d'adhésion.

10 **[014]** La couche superficielle désigne une partie du matériau de l'élément de renfort située sous la surface exposée. L'épaisseur de la couche superficielle est mesurée à partir de la surface exposée, c'est-à-dire la surface externe de l'élément de renfort.

**[015]** Par composant oxydant, on entend tout composant susceptible d'augmenter le degré d'oxydation d'une ou plusieurs fonctions chimiques présentes dans la couche superficielle de l'élément de renfort.

15 **[016]** La modification chimique, engendrée par l'utilisation du gaz comprenant au moins un composant oxydant, consiste en une augmentation de la polarité de la couche superficielle. Ainsi, la couche superficielle est plus hydrophile ce qui améliore la mouillabilité et la diffusion de la colle d'adhésion dans l'élément de renfort. De plus, la couche superficielle porte des groupements polaires créés par le flux du plasma susceptibles de réagir chimiquement avec la colle d'adhésion.

20 **[017]** La modification physique, engendrée par l'utilisation d'une torche à plasma, consiste en une amorphisation, c'est-à-dire une diminution du taux de cristallinité de la couche superficielle. Ainsi, la couche superficielle étant moins organisée, elle permet une meilleure diffusion de la colle dans l'élément de renfort.

25 **[018]** En outre, l'utilisation d'un plasma à pression atmosphérique permet la mise en place d'une installation industrielle relativement simple et peu coûteuse contrairement à un procédé nécessitant l'utilisation d'un plasma sous pression réduite associé à la mise en place d'une chambre dépressurisée.

30 **[019]** Un plasma permet de générer, à partir d'un gaz soumis à une tension électrique, un flux thermique comprenant des molécules à l'état gazeux, des ions et des électrons.

35 **[020]** Par textile, on entend que l'élément est non métallique. De préférence, l'élément de renfort est réalisé dans un matériau synthétique, semi-synthétique, organique, par exemple végétal, ou un mélange de ces matériaux. L'élément de renfort peut comporter, en plus du matériau synthétique, semi-synthétique, organique

ou un mélange de ces matériaux, des additifs, notamment au moment de la mise en forme de ce dernier, ces additifs pouvant être par exemple des agents de protection contre le vieillissement, des plastifiants, des charges telles que de la silice, des argiles, du talc, du kaolin ou encore des fibres courtes.

5 **[021]** Avantageusement, le plasma est du type plasma froid. Un tel plasma, également appelé plasma hors équilibre est tel que la température provient majoritairement du mouvement des électrons. Un plasma froid doit être distingué d'un plasma chaud, également appelé plasma thermique dans lequel les électrons, mais aussi les ions confèrent à ce plasma certaines propriétés, notamment thermiques,  
10 différentes de celles du plasma froid.

**[022]** Dans un mode de réalisation l'épaisseur de la couche superficielle est supérieure ou égale à 0,5  $\mu\text{m}$ . Avantageusement, l'épaisseur est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence à 5  $\mu\text{m}$  et plus préférentiellement à 1  $\mu\text{m}$ .

15 **[023]** Dans un autre mode de réalisation, l'épaisseur est supérieure ou égale de préférence à 1  $\mu\text{m}$ . Avantageusement, l'épaisseur est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence à 5  $\mu\text{m}$ .

**[024]** Dans encore un autre mode de réalisation, l'épaisseur est supérieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ . Avantageusement, l'épaisseur est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ .

20 **[025]** Dans un mode de réalisation, l'élément de renfort est un monofilament ou filament élémentaire. Chaque monofilament présente, de préférence, un diamètre inférieur ou égal à 30  $\mu\text{m}$ .

**[026]** Dans un mode de réalisation, l'élément de renfort comprend une ou plusieurs fibres multifilamentaires.

25 **[027]** Une fibre multifilamentaire est constituée de plusieurs monofilaments ou filaments élémentaires éventuellement entremêlés les uns avec les autres. Chaque fibre comprend entre 50 et 2000 monofilaments.

**[028]** Dans une variante, l'élément de renfort comprend un ou plusieurs retors de fibres multifilamentaires. Le retors est obtenu par retordage de plusieurs surtors, chaque surtors étant obtenu par surtordage d'une fibre multifilamentaire.

30 **[029]** Dans une autre variante, l'élément de renfort comprend un surtors d'une fibre multifilamentaire.

**[030]** Dans un mode de réalisation, l'élément de renfort comprend un tissu de fibres. Un tel tissu comprend, de préférence, plusieurs retors de fibres assemblés ensemble par tissage au moyen d'un ou plusieurs fils de trame. En variante, le tissu de fibres  
35 comprend deux couches de fibres, les fibres de chaque couche s'étendant selon des directions différentes d'une couche à l'autre.

**[031]** Dans un autre mode de réalisation, l'élément de renfort comprend un film. Un film désigne notamment toute couche fine, dont le rapport de l'épaisseur sur la plus petite des autres dimensions est inférieur à 0,1. De préférence, l'épaisseur du film est de préférence comprise entre 0,05 et 1 mm, plus préférentiellement entre 0,1 et 0,7 mm. Par exemple, des épaisseurs de film de 0,20 à 0,60 mm se sont révélées tout à fait satisfaisantes pour la plupart des utilisations.

**[032]** Avantageusement, le composant oxydant est choisi parmi le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), le dioxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>), le chlore (Cl<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et un mélange de ces composants. De préférence, le composant oxydant est choisi parmi le dioxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>) et un mélange de ces composants. Plus préférentiellement, le composant oxydant est l'air.

**[033]** Avantageusement, l'élément de renfort est réalisé dans un matériau choisi parmi un polyester, tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyéthylène naphthalate (PEN), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polybutylène naphthalate (PBN), le polypropylène téréphtalate (PPT) ou le polypropylène naphthalate (PPN), un polyamide, une polycétone, une cellulose ou un mélange de ces matériaux, de préférence parmi un polyester, une cellulose ou un mélange de ces matériaux et plus préférentiellement est un polyéthylène, par exemple le polyéthylène téréphtalate (PET).

**[034]** De préférence, le matériau de l'élément de renfort textile est généralement semi-cristallin et comprend donc d'une part, des zones cristallines, et, d'autre part, des zones amorphes. L'utilisation de la torche plasma permet une amorphisation partielle de la couche superficielle, c'est-à-dire une augmentation de la taille et/ou du nombre des zones amorphes.

**[035]** De préférence, la torche à plasma comprenant un orifice de sortie du flux de plasma, on fait défiler une surface à traiter de l'élément de renfort par rapport au flux de plasma à une vitesse moyenne  $V$  et à une distance  $D$  de l'orifice telles que  $V \leq -5.D + 110$ ,  $D$  étant exprimé en mm et  $V$  en  $m.min^{-1}$ . Ces conditions sur  $V$  et  $D$  permettent d'améliorer l'efficacité du procédé. Afin d'améliorer l'efficacité du procédé, on peut faire varier un très grand nombre d'autres paramètres que la vitesse  $V$  et la distance  $D$ , par exemple le temps d'activation du plasma (« PCT » pour Plasma Cycle Time), la nature du gaz ou bien encore la fréquence de pulsation de la torche à plasma.

**[036]** De façon optionnelle, la distance  $D$  est inférieure ou égale à 40 mm, de préférence à 20 mm et plus préférentiellement à 10 mm.

**[037]** Selon une caractéristique optionnelle, la vitesse moyenne  $V$  est inférieure ou égale à 100 mètres par minutes, de préférence à 50 mètres par minutes et plus préférentiellement à 30 mètres par minutes.

5 **[038]** Optionnellement, postérieurement à l'étape d'exposition de l'élément de renfort au flux de plasma, on revêt l'élément de renfort d'une colle d'adhésion. La colle permet l'adhésion de l'élément de renfort à la matrice en caoutchouc.

**[039]** De préférence, la colle d'adhésion est du type thermodurcissable. En variante, d'autres types de colles peuvent être utilisées, par exemple des colles thermoplastiques.

10 **[040]** Parmi les colles thermodurcissables, on citera celles comprenant au moins un phénol, par exemple le résorcinol, et au moins un aldéhyde, par exemple le formaldéhyde.

15 **[041]** Préférentiellement, la colle d'adhésion comprend au moins un élastomère diénique. Un tel élastomère permet d'améliorer le collant à cru et/ou à cuit de la colle avec la matrice en caoutchouc.

**[042]** Avantageusement, l'élastomère diénique est choisi parmi le caoutchouc naturel, un copolymère de styrène et de butadiène, un terpolymère de vinylpyridine, de styrène et de butadiène et un mélange de ces élastomères diéniques.

20 **[043]** D'autres types de colle peuvent être utilisés pour faire adhérer l'élément de renfort à la matrice en caoutchouc.

**[044]** Avantageusement, on revêt directement l'élément de renfort de la colle d'adhésion à l'issue de l'étape d'exposition de l'élément de renfort au flux de plasma.

25 **[045]** Ainsi, on ne réalise aucune autre étape de revêtement entre l'étape d'exposition de l'élément de renfort au flux de plasma et l'étape de revêtement de l'élément de renfort par la colle d'adhésion. En particulier, on ne réalise aucune étape de revêtement de l'élément de renfort par un primaire d'adhésion, en particulier un primaire comprenant une résine époxy.

30 **[046]** Par ailleurs, l'invention a pour objet, un élément de renfort textile susceptible d'être obtenu par un procédé de traitement tel que défini ci-dessus.

**[047]** La couche superficielle de l'élément de renfort présente une amorphisation et une polarité élevées qui lui confèrent des propriétés nouvelles et inventives. L'amorphisation et la polarité de la couche superficielle de l'élément obtenu par le procédé selon l'invention sont en tout cas supérieures à celles d'une couche interne de l'élément, ou bien par substitution, à celles de la couche superficielle d'un élément analogue n'ayant pas été soumis au procédé de traitement par plasma.

35

**[048]** Dans un mode de réalisation dans lequel chaque couche superficielle et interne est en polyester, l'élément de renfort comprend une couche superficielle présentant un taux de cristallinité  $T_c$  et un pourcentage atomique en élément oxygène  $P_c$  et une couche interne présentant un taux de cristallinité  $T_i$  et un pourcentage atomique en élément oxygène  $P_i$  vérifiant  $T_i/T_c \geq 1,10$ ,  $P_i/P_c < 1$ .

**[049]** La couche superficielle présente une polarité relativement élevée, c'est-à-dire un pourcentage atomique en élément oxygène supérieure à celui de la couche interne. Ainsi, la couche superficielle est relativement hydrophile ce qui améliore la mouillabilité et la diffusion de la colle d'adhésion dans l'élément de renfort. De plus, la couche superficielle est susceptible de porter des groupements polaires pouvant réagir chimiquement avec la colle d'adhésion.

**[050]** La couche superficielle présente un taux de cristallinité relativement faible. Ainsi, la couche superficielle étant relativement peu organisée, elle permet une meilleure diffusion de la colle dans l'élément de renfort.

**[051]** La structure en couches de l'élément de renfort selon l'invention permet de séparer les fonctions de chaque couche superficielle et interne. Ainsi, la couche superficielle a une fonction d'adhésion alors que la couche interne à une fonction de renforcement grâce ses propriétés mécaniques intrinsèques.

**[052]** Par couche en polyester, on entend que chaque couche comprend au moins 50% en masse de polyester, de préférence 75% et plus préférentiellement 90%. Chaque couche en polyester peut ainsi comporter, en plus du polyester, des additifs, notamment au moment de la mise en forme de cette dernière, ces additifs pouvant être par exemple des agents de protection contre le vieillissement, des plastifiants, des charges telles que de la silice, des argiles, du talc, du kaolin selon la nature spécifique de l'élément de renfort.

**[053]** Avantageusement,  $T_i/T_c \geq 1,20$ , de préférence  $T_i/T_c \geq 1,45$ , plus préférentiellement  $T_i/T_c \geq 1,60$  et encore plus préférentiellement  $T_i/T_c \geq 1,80$ .

**[054]** Avantageusement,  $P_i/P_c \leq 0,95$ , de préférence  $P_i/P_c \leq 0,85$  et plus préférentiellement  $P_i/P_c \leq 0,75$ .

**[055]** Ainsi, en réduisant le taux de cristallinité de la couche superficielle et en augmentant son pourcentage atomique en élément oxygène, on favorise davantage l'adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc.

**[056]** Selon d'autres caractéristiques préférées de la couche superficielle:

- $T_c \leq 30\%$ , de préférence  $T_c \leq 25\%$  et plus préférentiellement  $T_c \leq 21\%$ .
- $P_c \geq 27\%$ , de préférence  $P_c \geq 30\%$  et plus préférentiellement  $P_c \geq 32\%$ .

**[057]** De telles valeurs permettent une excellente adhésion de l'élément de renfort à la matrice de gomme.

**[058]** Selon d'autres caractéristiques préférées de la couche interne:

- $Ti \leq 50\%$ , de préférence  $Ti \leq 45\%$  et plus préférentiellement  $Ti \leq 40\%$ .
- 5 -  $Pi \leq 27\%$ , de préférence  $Pi \leq 26\%$  et plus préférentiellement  $Pi \leq 25\%$ .

**[059]** Plus le taux de cristallinité de la couche interne est petit, plus il est facile d'obtenir une couche superficielle présentant un taux de cristallinité petit grâce à des procédés de traitement adaptés, par exemple par un procédé de traitement par une torche plasma.

10 **[060]** De façon analogue, plus le pourcentage atomique en élément oxygène de la couche interne est élevé, plus il est facile d'obtenir une couche superficielle présentant un pourcentage atomique en élément oxygène élevé grâce à des procédés de traitement adaptés, par exemple par un procédé de traitement par une torche plasma.

15 **[061]** Dans un mode de réalisation, la fibre multifilamentaire, le tissu de fibres, le film ou le monofilament est intégralement en un matériau choisi parmi le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène naphthalate, de préférence est intégralement en polyéthylène téréphtalate.

20 **[062]** Dans un autre mode de réalisation, la fibre multifilamentaire, le tissu de fibres, le film ou le monofilament comprend une première partie en polyester et une deuxième partie en un matériau différent de celui de la première partie.

25 **[063]** Par matériau différent, on entend un matériau non identique à celui de la première partie. Ainsi, par exemple, un polyester de nature différente, notamment présentant un taux de cristallinité différent de celui de la première partie est un matériau différent.

**[064]** De préférence, le matériau de la première partie est choisi parmi le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène naphthalate, de préférence est le polyéthylène téréphtalate

30 **[065]** De préférence, Le matériau de la deuxième partie est choisi parmi un polyester, par exemple le polyéthylène téréphtalate (PET) le polyéthylène naphthalate (PEN), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polybutylène naphthalate (PBN), le polypropylène téréphtalate (PPT) ou le polypropylène naphthalate (PPN), un polyamide, par exemple un polyamide aromatique, une polycétone, une cellulose ou un mélange de ces matériaux.

35 **[066]** Optionnellement, l'élément de renfort comprend une couche de colle d'adhésion revêtant directement la couche superficielle. Par directement, on entend

qu'aucune couche n'est intercalée entre la couche superficielle et la couche de colle d'adhésion.

5 **[067]** L'invention a pour autre objet une nappe de renfort comprenant au moins un élément de renfort textile tel que défini ci-dessus, noyé dans une matrice en caoutchouc.

**[068]** La matrice en caoutchouc comprend au moins un élastomère diénique, une charge renforçante, un système de vulcanisation et divers additifs.

10 **[069]** Par élastomère diénique de la matrice en caoutchouc, on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

15 **[070]** Les élastomères diéniques, de manière connue, peuvent être classés en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la matrice en caoutchouc est choisi dans le groupe des élastomères diéniques (essentiellement insaturés) constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères  
20 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.

25 **[071]** La matrice en caoutchouc peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

30 **[072]** A titre de charge renforçante, on utilise préférentiellement du noir de carbone. Plus particulièrement, comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs NI15, N134, N234, N330, N339, N347, N375. Cependant le noir de carbone peut bien entendu être utilisé en coupage avec des charges renforçante et en particulier  
35 des charges inorganiques. De telles charges inorganiques comprennent de la silice, notamment des silices hautement dispersibles, par exemple les silices Ultrasil 7000 et

Ultrasil 7005 de la société Degussa.

**[073]** A titre d'autres exemples de charge inorganique susceptible d'être utilisée dans la matrice en caoutchouc peuvent être encore cités des (oxyde-)hydroxydes d'aluminium, des aluminosilicates, des oxydes de titane, des carbures ou nitrures de silicium, tous du type renforçants tels que décrits dans les documents WO 99/28376  
5 (ou US 6,610,261), WO 00/73372 (ou US 6,747,087), WO 02/053634 (ou US2004-0030017), WO 2004/003067, WO 2004/056915.

**[074]** Enfin, l'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être  
10 utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

**[075]** On rappelle ici que par "agent de couplage" on entend, de manière connue, un agent apte à établir une liaison suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique.  
15

**[076]** Des agents de couplage, notamment silice/ élastomère diénique ont été décrits dans un très grand nombre de documents, les plus connus étant des organosilanes  
20 bifonctionnels porteurs de fonctions alkoxy (c'est-à-dire, par définition, des "alkoxysilanes") et de fonctions capables de réagir avec l'élastomère diénique telles que par exemple des fonctions polysulfure.

**[077]** A la charge renforçante (i.e., charge inorganique renforçante plus noir de carbone, le cas échéant) peuvent être également ajoutés, selon l'application visée,  
25 des charges inertes (non renforçantes) telles que particules d'argile, bentonite, talc, craie, kaolin, utilisables par exemple dans des flancs ou des bandes de roulement de pneumatiques colorés.

**[078]** La matrice en caoutchouc peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la  
30 fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novalaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple  
35 HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269 (ou US2003-0212185).

**[079]** La matrice en caoutchouc comprend également un système de vulcanisation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation.

5 **[080]** Le système de vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide, tel que choisi dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (MBTS), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (DCBS), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (TBBS), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (TBSI) et les mélanges  
10 de ces composés.

**[081]** L'invention a encore pour autre objet un article fini en caoutchouc comprenant au moins un élément de renfort textile tel que défini ci-dessus.

**[082]** De préférence, l'article fini est un pneumatique.

15

**[083]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe d'un article fini, ici un pneumatique, selon  
20 l'invention ;
- la figure 2 est une vue de détails d'une coupe longitudinale d'une nappe de renfort du pneumatique de la figure 1 comprenant un élément de renfort selon l'invention;
- la figure 3 illustre un spectre photoélectronique par rayons X d'un matériau en  
25 PET montrant les pics théoriques (en trait continu) et mesurés (en traits discontinus) associés aux atomes d'oxygène;
- la figure 4 illustre un spectre photoélectronique par rayons X d'un matériau en PET montrant les pics théoriques (en trait continu) et mesurés (en traits discontinus) associés aux atomes de carbone;
- 30 – la figure 5 illustre un spectre infrarouge d'une couche superficielle (en trait continu) et d'une couche interne (en traits discontinus) de l'élément de la figure 2 ;
- la figure 6 est un schéma d'une installation de traitement d'un élément de renfort ;
- la figure 7 est un schéma d'un dispositif de génération d'un flux de plasma, et  
35 – la figure 8 est un diagramme illustrant des étapes du procédé de traitement permettant d'obtenir l'élément de renfort selon l'invention.

**[084]** On a représenté sur la figure 1 un pneumatique selon l'invention et désigné par la référence générale 1.

**[085]** Le pneumatique 1 est destiné à des véhicules à moteur du type tourisme, 4x4, "SUV" (Sport Utility Vehicles), mais également à des véhicules deux-roues tels que motos ou vélos, ou à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, engins agricoles ou de Génie civil, aéronefs, autres véhicules de transport ou de manutention.

**[086]** Le pneumatique 1 comprend un sommet 2 surmonté d'une bande de roulement 3, deux flancs 4 et deux bourrelets 5, chacun de ces bourrelets 5 étant renforcé avec une tringle 6. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 6 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représentée montée sur sa jante 9. Le sommet 2 est ici renforcé par une armature de sommet ou ceinture 10 constituée d'au moins une nappe de renfort 10. La nappe de renfort 10 est disposée radialement entre la bande de roulement 3 et l'armature de carcasse 7.

**[087]** Dans le pneumatique 1 illustré à la figure 1, on comprendra que la bande de roulement 3, la nappe de renfort 10 et l'armature de carcasse 7 peuvent être ou non au contact les uns des autres, même si ces parties ont été volontairement séparées sur la figure 1, schématique, pour des raisons de simplification et de clarté du dessin. Elles pourraient être séparées physiquement, tout au moins pour une partie d'entre elles, par exemple par des gommages de liaison, bien connus de l'homme du métier, destinées à optimiser la cohésion de l'ensemble après cuisson.

**[088]** On a représenté sur la figure 2 la nappe de renfort 10.

**[089]** La nappe de renfort 10 comprend deux masses de gommages M1, M2 formant une masse de caoutchouc entre lesquelles est intercalé un élément de renfort R disposé au contact des masses M1, M2. L'élément de renfort R est ainsi noyé dans la masse de caoutchouc.

**[090]** L'élément R est susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessous. L'élément R est textile, c'est-à-dire non métallique.

**[091]** L'élément R comprend, dans cet exemple, un film réalisé intégralement en polyester, ici en polyéthylène téréphtalate (PET) commercialisé sous les dénominations « Mylar » et « Melinex » (société DuPont Teijin Films) et est conforme, de préférence, au film décrit dans le document WO2010115861. L'élément R présente une épaisseur égale à 0,35 mm. L'élément R comprend une couche de colle d'adhésion du type RFL (non représentée). La couche de colle RFL revêt directement

l'élément R, c'est-à-dire qu'elle est au contact de l'élément R.

**[092]** Cet élément R comprend deux surfaces externes S1, S2 sous chacune desquelles est disposée une couche superficielle C1, C2. L'élément R comprend également une couche interne C3 intercalée entre les couches superficielles C1, C2.

5 **[093]** Chaque couche superficielle C1, C2 présente une épaisseur E supérieure ou égale à 0,5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur E de chaque couche superficielle C1, C2 est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence à 5  $\mu\text{m}$  et plus préférentiellement à 1  $\mu\text{m}$ .

10 **[094]** Dans un autre mode de réalisation, l'épaisseur E de chaque couche superficielle C1, C2 est supérieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur E de chaque couche superficielle C1, C2 est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence à 5  $\mu\text{m}$ .

**[095]** Dans encore un autre mode de réalisation, l'épaisseur E de chaque couche superficielle C1, C2 est supérieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur E de chaque couche superficielle C1, C2 est inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ .

15 **[096] Mesure du pourcentage atomique en élément oxygène**

**[097]** On mesure le pourcentage atomique en élément oxygène par spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS).

**[098]** On mesure le pourcentage atomique en élément oxygène de la couche superficielle directement sur l'élément conforme à l'invention.

20 **[099]** On mesure le pourcentage atomique en élément oxygène de la couche interne sur un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne. En variante, on mesure le pourcentage atomique en élément oxygène de la couche interne sur l'élément conforme à l'invention en ayant retiré préalablement la couche superficielle, par exemple en ayant retiré une épaisseur de matériau supérieure ou  
25 égale à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence à 10  $\mu\text{m}$ .

**[0100]** De manière connue par l'homme du métier, dans une molécule, ici le PET, l'énergie des électrons d'un atome étant influencée par ses voisins, on peut différencier différents atomes appartenant à un même élément mais n'intervenant pas dans une même fonction chimique. Ainsi, on connaît des documents suivants les  
30 énergies correspondantes aux différents atomes du PET ce qui permet, à partir des spectres XPS, de mesurer les pourcentages atomiques des différents éléments (S. Petit-Boileau. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2003); M. Asandulesa, I. Topala, V. Pohoata, N. Dumitrascu. *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 093310; N.K. Cuong, N. Saeki, S. Kataoka, S. Yoshikawa. *Hyomen Kagaru (J. of The Surface Science Society of Japan)* 23 (2002) 202-208; H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, E.  
35 Dayss, A.S. Luyt. *Applied Surface Science* 252 (2006) 4264-4278 et M. Lejeune, F.

Brétagnol, G. Ceccone, P. Colpo, F. Rossi. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5902-5907).

5 [0101] Ainsi, on mesure l'aire des pics associés aux deux types d'atome d'oxygène d'un motif de PET (C=O et C-O de la fonction ester). Ces pics associés aux atomes d'oxygène sont compris entre 530 et 536 eV et illustrés sur la figure 3. Le pic PO1 est associé à l'atome d'oxygène de la liaison C-O et le pic PO2 est associé à l'atome d'oxygène de la liaison C=O.

10 [0102] On mesure également l'aire des pics associés aux autres éléments présents dans le PET. En particulier, on mesure l'aire des pics correspondants aux trois types d'atome de carbone d'un motif de PET (carbones benzéniques, C=O et carbone de la chaîne ester). Ces pics associés aux atomes de carbone sont compris entre 280 et 292 eV et illustrés sur la figure 4. Le pic PC1 est associé à l'atome de carbone de la liaison O=C-O, le pic PC2 est associé à l'atome de carbone de la liaison C-O et le pic PC3 est associé aux atomes de carbone des liaisons C-C et C-H.

15 [0103] D'autres éléments peuvent être présents, par exemple l'azote suite à un traitement par un flux de plasma dans lequel le gaz comprenait de l'air ou de l'azote. L'aire de chaque pic correspond au pourcentage atomique de chaque atome qui y est associé.

20 [0104] On calcule le pourcentage atomique des pics associés aux atomes d'oxygène en faisant le rapport de l'aire des pics associés aux atomes d'oxygène sur l'aire des pics associés aux atomes d'oxygène et de carbone du spectre, et le cas échéant, sur l'aire des pics associés aux atomes d'oxygène, de carbone et d'azote. Les aires utilisées pour le calcul du rapport sont les sections efficaces de Scofield. Les lignes de bases employées pour la simulation numérique sont de type Shirley. Après  
25 acquisition, les courbes sont de préférence redressées.

[0105] Le pourcentage atomique  $P_c$  en élément oxygène de la couche superficielle C1, C2 est supérieur ou égal à 27%, de préférence à 30% et plus préférentiellement à 32%, et est dans cet exemple égal à 35%.

30 [0106] Le pourcentage atomique  $P_i$  en élément oxygène du spectre de la couche interne C3 (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne), est inférieur ou égal à 27 %, de préférence à 26% et plus préférentiellement à 25%, et est dans cet exemple égal à 25%.

35 [0107] Le rapport  $P_i/P_c$  du pourcentage atomique  $P_i$  en élément oxygène de la couche interne (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) sur le pourcentage atomique  $P_c$  en élément oxygène de la couche superficielle est strictement inférieur à 1, voire inférieur ou égal à 0,95, de préférence

à 0,85 et plus préférentiellement à 0,75. En effet, dans le cas décrit ci-dessus,  $P_i/P_c=25/35=0,71$ .

5 **[0108]** Ainsi, chaque couche superficielle C1, C2 présente un pourcentage atomique  $P_c$  en élément oxygène strictement supérieur au pourcentage atomique  $P_i$  en élément oxygène de la couche interne C3 (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne).

#### **[0109] Mesure du taux de cristallinité**

10 **[0110]** On mesure le taux de cristallinité  $T_c$  de la couche superficielle de l'élément de renfort par spectroscopie infrarouge, par exemple spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflectance), dont un spectre est illustré à la figure 5.

**[0111]** On mesure le taux de cristallinité  $T_c$  de la couche superficielle directement sur l'élément conforme à l'invention.

15 **[0112]** On mesure le taux de cristallinité  $T_i$  de la couche interne de l'élément de renfort par analyse enthalpique différentielle ou bien, en variante, par spectroscopie infrarouge, par exemple spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflectance).

20 **[0113]** On mesure le taux de cristallinité  $T_i$  de la couche interne sur un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne. En variante, on mesure le taux de cristallinité  $T_i$  de la couche interne sur l'élément conforme à l'invention en ayant retiré préalablement la couche superficielle, par exemple en ayant retiré une épaisseur de matériau supérieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence à 10  $\mu\text{m}$ .

25 **[0114]** Dans le cas d'une mesure par analyse enthalpique différentielle, on effectue l'acquisition du spectre selon la norme ASTM D3418. Puis, on mesure l'aire  $A_1$ ,  $A_2$  respectivement de chaque pic de cristallisation et de fusion. Le taux de cristallinité  $T$  est donné par la relation  $T=(A_2-A_1)/(\Delta H^*.G)$  dans laquelle  $\Delta H^*$  est la chaleur spécifique de fusion du polyester 100% cristallin exprimé en  $\text{J.g}^{-1}$  et  $G$  le gradient de température pendant l'analyse enthalpique différentielle exprimé en  $\text{K.s}^{-1}$ .

30 **[0115]** Dans le cas d'une mesure par spectroscopie infrarouge, on utilise un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Vertex 70-2 et un cristal de germanium afin de limiter la profondeur de pénétration du faisceau infrarouge dans l'échantillon et d'effectuer la mesure sur une couche externe de l'élément de renfort, cette couche externe présentant une épaisseur inférieure à l'épaisseur de la couche superficielle.

35 **[0116]** On mesure l'intensité maximale  $I_1$  du pic, c'est-à-dire la hauteur du pic par rapport au zéro, compris entre 1090 et 1110  $\text{cm}^{-1}$  (pic correspondant à la liaison C=O « ester stretching gauche » à 1102  $\text{cm}^{-1}$  en théorie), de préférence sans correction du

spectre. Ce pic est caractéristique de la partie amorphe du PET.

5 **[0117]** On mesure l'intensité maximale  $I_2$  du pic, c'est-à-dire la hauteur du pic par rapport au zéro, compris entre 1115 et 1130  $\text{cm}^{-1}$  (pic correspondant à la liaison C=O « ester stretching trans » à 1123  $\text{cm}^{-1}$  en théorie), de préférence sans correction du spectre. Ce pic est caractéristique de la partie cristalline du PET.

**[0118]** Le taux de cristallinité  $T_i$ , ici  $T_i=38\%$ , de la couche interne C3 (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) est connu par ailleurs. En effet, celui-ci peut être mesuré de façon absolue par analyse enthalpique différentielle tel que décrit ci-dessus.

10 **[0119]** Le rapport  $I_1/I_2$  du spectre de la couche C3 (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) permet d'obtenir un rapport  $I_1/I_2$  de référence, ici  $I_1/I_2=107$ , pour le taux de cristallinité  $T_i=38\%$ . Ainsi, pour mesurer le taux de cristallinité d'un échantillon, on mesure le rapport  $I_1/I_2$  de l'échantillon, dans cet exemple  $I_1/I_2=57,7$ , et on calcule  $T_c$  à partir du rapport  $I_1/I_2$  de référence ci-dessus, ce rapport  $I_1/I_2$  étant proportionnel au taux de cristallinité de l'échantillon. On obtient alors, dans cet exemple,  $T_c=38*57,7/107=20\%$ .

15 **[0120]** Ainsi, dans cet exemple, le taux de cristallinité  $T_c$  de la couche superficielle C1, C2 est inférieur ou égal à 30%, de préférence à 25% et plus préférentiellement à 21%, et est égal ici à 20%. Le taux de cristallinité  $T_i$  de de la couche interne C3 (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) est inférieur ou égal à 50 %, de préférence à 45% et plus préférentiellement à 40%, et est égal ici à 38%.

20 **[0121]** Le rapport  $T_i/T_c$  du taux de cristallinité de la couche interne (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) sur le taux de cristallinité  $T_c$  de la couche superficielle est supérieur ou égal à 1,20, de préférence à 1,45, préférentiellement à 1,60 et encore plus préférentiellement à 1,80. En effet, dans le cas décrit ci-dessus,  $T_i/T_c=38/20=1,9$ .

25 **[0122]** Ainsi, chaque couche superficielle C1, C2 présente un taux de cristallinité  $T_c$  et la couche interne C3 (ou un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne) présente un taux de cristallinité  $T_i$  vérifiant  $T_i/T_c \geq 1,10$ .

30 **[0123]** On a représenté sur la figure 6 une installation de traitement de l'élément R permettant de mettre en œuvre un procédé de traitement plasma, notamment par torche plasma, permettant d'obtenir l'élément de renfort selon l'invention. L'installation est désignée par la référence générale 20

35 **[0124]** L'installation 20 comprend deux dispositifs 22a, 22b de génération d'un flux de plasma ainsi qu'un dispositif 24 de revêtement de l'élément R de renfort.

**[0125]** Un plasma permet de générer, à partir d'un gaz soumis à une tension électrique, un flux thermique comprenant des molécules à l'état gazeux, des ions et des électrons. Avantageusement, le plasma est du type plasma froid. Un tel plasma, également appelé plasma hors équilibre est tel que la température provient majoritairement du mouvement des électrons. Un plasma froid doit être distingué d'un plasma chaud, également appelé plasma thermique dans lequel les électrons, mais aussi les ions confèrent à ce plasma certaines propriétés, notamment thermiques, différentes de celles du plasma froid.

**[0126]** Chaque dispositif 22a, 22b comprend une torche à plasma 26 illustrée en détails sur la figure 7. Chaque dispositif 22a, 22b est destiné à traiter respectivement chaque surface S1, S2. Le dispositif 24 comprend un bain 28 contenant la colle d'adhésion, ici une colle du type RFL.

**[0127]** On fabrique la colle d'adhésion de type RFL selon un procédé classique connu de l'homme du métier, notamment du document DE4439031. La colle RFL ainsi fabriquée est stockée entre 10°C et 20°C et doit être utilisée dans un délai de 10 jours après sa fabrication.

**[0128]** L'installation 20 comprend également deux rouleaux de stockage amont et aval respectivement désignés par les références 30, 32. Le rouleau amont 30 porte l'élément R de renfort non traité alors que le rouleau 32 porte l'élément R de renfort traité par plasma au moyen des dispositifs 22a, 22b et revêtu de la colle d'adhésion au moyen du dispositif 24. Les dispositifs 22a, 22b et 24 sont agencés dans cet ordre entre les rouleaux 30, 32 dans le sens de défilement de l'élément de renfort R. Les dispositifs 22a, 22b sont situés en amont par rapport au dispositif 24 dans le sens de défilement de l'élément de renfort R.

**[0129]** On a représenté sur la figure 7 le dispositif 22a de génération d'un flux de plasma, ici la torche à plasma 26 commercialisé par la société Plasmatrete GmbH. Le dispositif 22b est identique au dispositif 22a. Le dispositif 22a est alimenté par un courant alternatif de tension inférieure à 360 V et de fréquence comprise entre 15 et 25 kHz.

**[0130]** Le dispositif 22a comprend des moyens 34 d'alimentation en gaz d'une chambre 36 de génération du flux plasma ainsi que des moyens 38 de sortie du plasma généré dans la chambre 36 sous la forme d'un flux 42 de plasma, ici un jet de plasma. Le dispositif 22a comprend également des moyens 44 de génération d'un arc électrique rotatif 46 dans la chambre 36.

**[0131]** Les moyens d'alimentation 34 comprennent un conduit 48 d'entrée du gaz dans la chambre 36. Les moyens de génération 44 de l'arc électrique comprennent

une électrode 50. Les moyens de sortie 38 comprennent un orifice 52 de sortie du flux du flux de plasma 42.

5 **[0132]** On a représenté sur la figure 8 un diagramme illustrant les principales étapes 100 à 300 du procédé de traitement plasma permettant de fabriquer l'élément de renfort R selon l'invention.

**[0133]** Lors d'une étape 100, on expose la surface S1 au flux 42 généré au moyen de la torche à plasma 26. Lors de cette étape 100, on traite l'élément R en continu. Le procédé de traitement se fait à pression atmosphérique.

10 **[0134]** L'utilisation d'un plasma à pression atmosphérique permet la mise en place d'une installation industrielle relativement simple et peu coûteuse contrairement à un procédé nécessitant l'utilisation d'un plasma sous pression réduite associé à la mise en place d'une chambre dépressurisée.

15 **[0135]** Le flux 42 est obtenu à partir d'un gaz comprenant au moins un composant oxydant. Par composant oxydant, on entend tout composant susceptible d'augmenter le degré d'oxydation des fonctions chimiques présentes dans le polyester.

20 **[0136]** Avantagusement, le composant oxydant est choisi parmi le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le monoxyde de carbone (CO), le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), le dioxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>), le chlore (Cl<sub>2</sub>), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et un mélange de ces composants. De préférence, le composant oxydant est choisi parmi le dioxygène (O<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>) et un mélange de ces composants. Plus préférentiellement, le composant oxydant est l'air.

**[0137]** Ici, le flux 42 est obtenu à partir d'un mélange d'air et d'azote à un débit de 2400 L/h.

25 **[0138]** L'orifice 52 est disposé en regard de l'élément R à traiter, ici en regard de la surface S1. L'orifice 52 est situé à une distance constante D de la surface S1. Par exemple, cette distance est inférieure ou égale à 40 mm, de préférence à 20 mm et plus préférentiellement à 10 mm. De préférence, la distance D est supérieure ou égale à 3 mm.

30 **[0139]** On fait défiler l'élément R par rapport au flux de plasma à une vitesse moyenne V inférieure ou égale à 100 mètres par minutes, de préférence à 50 mètres par minutes et plus préférentiellement à 30 mètres par minutes. La vitesse moyenne V est égale au rapport de la distance parcourue par le flux de plasma 42 par rapport à la surface à exposer sur une durée prédéterminée mise pour parcourir cette distance, en l'espèce 30s. Le déplacement du flux par rapport à l'élément R peut être rectiligne ou  
35 courbe ou un mélange des deux. En l'espèce, le flux de plasma a un mouvement en boustrophédon par rapport à l'élément R de façon à exposer l'ensemble de la surface

S1.

[0140] De préférence, la vitesse moyenne V et la distance D sont telles que  $V \leq -5.D + 110$ , D étant exprimé en mm et V en  $m.min^{-1}$ . Ces conditions sur V et D permettent d'améliorer l'efficacité du procédé. Afin d'améliorer l'efficacité du procédé, on peut faire varier un très grand nombre d'autres paramètres que la vitesse V et la distance D, par exemple le temps d'activation du plasma (« PCT » pour plasma cycle time), la nature du gaz ou bien encore la fréquence de pulsation de la torche à plasma.

[0141] Ici,  $D=6$  mm et  $V=70$   $m.min^{-1}$ .

[0142] Puis, lors d'une étape 200, on expose la surface S2 à un flux d'un plasma généré au moyen du dispositif 22b de façon analogue à l'étape 100.

[0143] Ensuite, dans une étape 300, postérieure aux étapes 100 et 200, on revêt l'élément R de renfort, ici chaque surface S1, S2, de la colle d'adhésion du bain 28. De préférence, on revêt directement l'élément de renfort R traité aux étapes 100 et 200 de la colle d'adhésion.

[0144] D'autres étapes ultérieures non représentées peuvent également être mises en œuvre. A titre d'exemple, on pourra réaliser une étape d'essorage (par exemple par soufflage, calibrage) pour éliminer l'excès de colle ; puis une étape de séchage par exemple par passage dans un four (par exemple pendant 30 s à  $180^{\circ}C$ ) et enfin une étape de traitement thermique (par exemple pendant 30 s à  $230^{\circ}C$ ).

[0145] L'homme du métier comprendra aisément que l'adhésion définitive entre l'élément de renfort R et la matrice en caoutchouc dans laquelle il est noyé est assurée définitivement lors de la cuisson finale du pneumatique de l'invention.

#### [0146] TESTS COMPARATIFS

##### [0147] Préparation des éprouvettes de tests

[0148] On a comparé des éprouvettes comprenant des éléments de renfort conformes et non conformes à l'invention.

[0149] On utilise, en tant qu'élément de renfort, un film PET commercialisé sous le nom « Mylar A190 » par la société DuPont Teijin Films et présentant un taux de cristallinité égal à 38% et un pourcentage atomique en élément oxygène égal à 26%.

[0150] La gomme de test utilisée pour les différentes nappes et la matrice en caoutchouc au contact de l'élément de renfort comprend un ou plusieurs élastomère diénique, ici du caoutchouc naturel, du noir de carbone, une huile plastifiante, une résine tackifiante, du N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6-PPD), de l'acide stéarique, du N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (CBS) et du soufre soluble.

[0151] Chaque éprouvette comprend, dans cet ordre, une nappe de test, un tissu de test, une matrice en caoutchouc de test et le film PET conforme ou non à l'invention.

[0152] La nappe de test est obtenue à partir de deux bandes de gomme réalisée dans la gomme de test décrite ci-dessus entre lesquelles est intercalé un tissu textile de Nylon croisé encollé avec une colle RFL classique, telle que décrite dans DE4439031 par exemple. Le tissu textile de Nylon est commercialisé par la société Milliken sous la référence Milliken Europe-Nylon croisé-Z19, Toile-N-094/1-72-N-094/1-72.

[0153] Le tissu textile de test est un tissu de nylon 140/2 250/250 encollé avec une colle RFL classique, telle que décrite dans DE4439031 par exemple, et présentant une densité de fils égale à 98 f/dm.

[0154] On dispose dans un moule et dans cet ordre, la nappe de test, le tissu de test, la matrice en caoutchouc de test et le film PET. On assemble l'éprouvette de façon que la surface du PET éventuellement exposée au plasma soit au contact de la matrice en caoutchouc de test. On intercale, sur un bord de l'éprouvette, une bande de Milar entre la matrice en caoutchouc de test et le film PET de façon à créer une amorce de pelage.

[0155] On cuit chaque éprouvette sous presse à une température de 160°C pendant 15 min sous une pression de 1,5 bar. Après cuisson, on refroidit chaque éprouvette pendant 10 min.

20

#### **[0156] Réalisation des tests de pelage**

[0157] On réalise le test de pelage conformément à la norme ASTM D-4393-98. On écarte ainsi progressivement le film PET du reste de l'éprouvette à une vitesse transverse constante de 100 mm/min.

[0158] On attribue alors une note représentative du faciès de pelage conformément au tableau 1 ci-dessous. Ainsi, meilleure est l'adhésion, moins le film est dénudé (plus il est recouvert de gomme), plus la note de faciès est élevée.

**Tableau 1**

<b>Note de faciès</b>	<b>Taux moyen de dénudage du film traité en % de la surface du film</b>
0	96 – 100
1	81 – 95
2	61 – 80
3	41 – 60
4	21 – 40
5	0 – 20

**[0159] Premier test comparatif**

**[0160]** Dans un premier test comparatif, on compare une éprouvette (éprouvette A) comprenant un film en PET revêtu d'un primaire d'adhésion et d'une colle RFL et une  
5 éprouvette (éprouvette B) comprenant un film en PET revêtu uniquement de la colle RFL sans primaire d'adhésion. Dans chaque éprouvette A et B non conforme à l'invention,  $T_i=T_c=38\%$  et  $P_i=P_c=26\%$ .

**[0161]** Le primaire comprend de l'eau, de la soude à 49%, du polyglycerol polyglycidyl éther commercialisé sous le nom « DENACOL EX-512 » par la société Nagase  
10 Chemicals) et un tensioactif, ici le dioctyl sulfosuccinate de sodium en solution à 5% dans l'eau commercialisé sous le nom « AOT » par la société Cyanamid.

**[0162]** La colle RFL est telle que décrite ci-dessus.

**[0163]** Dans ce premier test, on revêt le film PET du primaire d'adhésion et de la colle RFL (éprouvette A) ou uniquement de la colle RFL sans primaire d'adhésion  
15 (éprouvette B). Chaque film est retiré du bain correspondant après quelques secondes et est, après chaque bain, accroché au moyen d'une pince plate sur sa largeur dans une étuve à 215 °C pendant 2 min 20 secondes.

**[0164]** L'éprouvette A a une note de faciès égale à 5 alors que l'éprouvette B a une note de faciès égale à 0. La couche de primaire d'adhésion est donc nécessaire à la  
20 bonne adhésion entre l'élément de renfort R et la masse gomme de test de l'éprouvette.

**[0165] Deuxième test comparatif**

**[0166]** Dans un deuxième test comparatif, on compare plusieurs éprouvettes  
25 préparées en utilisant un film PET dont les surfaces ont été exposées à une torche à plasma ou un dispositif de décharge à barrière diélectrique (DBD).

**[0167]** Le dispositif DBD comprend deux électrodes recouvertes d'un matériau diélectrique de façon à former des décharges lumineuses homogènes. La puissance délivrée dans le flux de plasma généré par le dispositif DBD, de l'ordre de  
30 quelques watts ( $P=U.I.\cos\phi$  avec  $U=20$  kV et  $I=1$  mA), est environ cent fois plus faible que celle délivrée dans le flux de plasma généré par la torche à plasma. On dépose le film PET sur une plaque de verre mobile par rapport à une électrode à une vitesse maximale de 0.18 m/min. La température du flux de plasma reste proche de la température ambiante.

**[0168]** La torche plasma est commercialisée par la société Plasmatreat GmbH et le flux de plasma atmosphérique est obtenu à partir d'un gaz comprenant au moins un  
35

composant oxydant, ici un mélange d'air et d'azote.

[0169] On détermine le pourcentage atomique  $P_c$  en élément oxygène de la couche superficielle par analyse XPS conformément au mode opératoire décrit ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Tableau 2

Conditions	PET non traité	1	2	3	4
Dispositif utilisé	/	Torche à plasma	Torche à plasma	DBD	DBD
Gaz	/	Air/N <sub>2</sub> (70/30)	Air/N <sub>2</sub> (70/30)	Air	N <sub>2</sub>
$P_c$ (%)	26	31	32	31	33
$P_i$ (%)	26	26	26	26	26
$P_i/P_c$	1	0,84	0,81	0,84	0,84
Note de faciès	0	5	5	0	0

[0170] On détermine le taux de cristallinité  $T_c$  de la couche superficielle par spectroscopie infrarouge, notamment par spectroscopie infrarouge ATR, conformément au mode opératoire décrit ci-dessus. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3 ci-dessous.

10

Tableau 3

Conditions	PET non traité	1	2	3	4
Dispositif utilisé	/	Torche à plasma	Torche à plasma	DBD	DBD
Gaz	/	Air/N <sub>2</sub> (70/30)	Air/N <sub>2</sub> (70/30)	Air	N <sub>2</sub>
$I_1/I_2$	107	57,6	59,1	101,4	104,2
$T_c$ (%)	38	20	21	36	37
$T_i$ (%)	38	38	38	38	38
$T_i/T_c$	1	1,90	1,81	1,06	1,03
Note de faciès	0	5	5	0	0

[0171] On déduit de ces résultats que seule une couche superficielle présentant un pourcentage  $P_c$  en élément oxygène relativement élevé, c'est-à-dire pour lequel  $P_i/P_c < 1$ , et un taux de cristallinité  $T_c$  relativement faible, c'est-à-dire pour lequel  $T_i/T_c \geq 1,1$  favorise l'adhésion de l'élément de renfort à la matrice en caoutchouc de

15

test. Dans les conditions 3 et 4, on obtient une couche superficielle ne présentant pas un taux de cristallinité suffisamment faible pour adhérer correctement à la matrice en caoutchouc de test bien qu'ayant un pourcentage atomique en élément oxygène Pc supérieur à celui de la couche interne (ou d'un élément intégralement en un matériau identique à celui de la couche interne).

**[0172] Troisième test comparatif**

**[0173]** Dans un troisième test comparatif, on compare une éprouvette (éprouvette I) comprenant un film en PET présentant un taux d'amorphisation de 100 % et revêtu d'un primaire d'adhésion et d'une colle RFL et une éprouvette (éprouvette II) comprenant un film en PET présentant un taux d'amorphisation de 100 % et revêtu uniquement de la colle RFL sans primaire d'adhésion.

**[0174]** Après le test de pelage, l'éprouvette I a une note de faciès égale à 5 alors que l'éprouvette II a une note de faciès égale à 0. Ainsi, l'amorphisation, même totale, de la couche superficielle ne suffit pas pour permettre une bonne adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc de test.

**[0175] Conclusion des tests comparatifs**

**[0176]** D'une part, la seule amorphisation ou la seule augmentation de la polarité de la couche superficielle ne suffit pas à permettre une bonne adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc et donc la suppression du primaire d'adhésion. Par contre, l'utilisation d'une torche plasma générant un flux de plasma à partir d'un gaz comprenant un composant oxydant permet une excellente adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc et donc la suppression du primaire d'adhésion.

**[0177]** D'autre part, un faible taux de cristallinité ou un pourcentage en élément oxygène élevé ne suffit pas à permettre une bonne adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc et donc la suppression du primaire d'adhésion. Par contre, la combinaison d'un taux de cristallinité relativement faible et d'un pourcentage atomique en élément oxygène relativement élevé permet une excellente adhésion entre l'élément de renfort et la matrice en caoutchouc et donc la suppression du primaire d'adhésion.

**[0178]** L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation précédemment décrits.

**[0179]** En effet, on pourra prévoir de mettre en œuvre l'invention avec une fibre multifilamentaire ou bien un tissu de ces fibres.

**[0180]** Dans le cas d'une fibre multifilamentaire, la couche superficielle comprend un ou plusieurs monofilaments, ce ou ces monofilaments étant ceux les plus externes par rapport aux monofilaments internes formant la couche interne.

5 **[0181]** Dans le cas d'un tissu, on peut assembler ce dernier à partir de fibres traitées selon l'invention ultérieurement à l'étape d'exposition des fibres au flux de plasma. En variante, on peut assembler le tissu à partir de fibres non traitées par plasma. On expose le tissu comprenant les fibres assemblées au flux de plasma.

10 **[0182]** On pourra également envisager que la fibre multifilamentaire, le tissu de fibres, le film ou le monofilament comprenne une première partie en polyester et une deuxième partie en un matériau différent de celui de la première partie. Par exemple, on pourra exploiter un retors comprenant un premier surtors d'une ou plusieurs fibres multifilamentaires réalisées en polyester et un deuxième surtors d'une ou plusieurs fibres multifilamentaires réalisées en aramide ou en un polyester de nature différente de celui du premier surtors.

15 **[0183]** On pourra prévoir plus de deux dispositifs de génération de flux de plasma, par exemple quatre, de façon, notamment dans le cas d'une fibre multifilamentaire, à traiter toute la circonférence de la fibre. En variante, on pourra prévoir un seul dispositif de génération de flux de plasma monté mobile selon un trajet circulaire autour de la direction de déplacement de la fibre.

20 **[0184]** On pourra également prévoir de faire tourner la fibre sur elle-même entre deux dispositifs de génération de flux agencés de façon à exposer deux portions circonférentielles différentes de la fibre à chaque flux de plasma.

**[0185]** Dans le cas d'un film, on pourra également prévoir d'exposer simultanément les deux surfaces du film ou bien de n'exposer qu'une seule surface du film.

25 **[0186]** On notera que pour mesurer le taux de cristallinité  $T_i$  et le pourcentage atomique en élément oxygène  $P_i$  dans la couche interne, il est possible, dans le cas où la modification chimique et physique de la couche superficielle provient d'un traitement de surface, de mesurer ce taux et ce pourcentage sur un élément de renfort non soumis à ce traitement de surface, c'est-à-dire sur un élément intégralement en  
30 un matériau identique à celui de la couche interne.

**[0187]** On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation et variantes décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que ceux-ci soient compatibles entre eux.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement d'un élément de renfort textile (R), **caractérisé en ce qu'on expose**, à pression atmosphérique, l'élément de renfort (R) à un flux de plasma (42) généré au moyen d'une torche à plasma (26) et à partir d'un gaz comprenant au moins un composant oxydant.

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le plasma est du type plasma froid.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément de renfort (R) est choisi parmi une fibre multifilamentaire, un tissu de fibres, un film et un monofilament.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composant oxydant est choisi parmi le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbone, le dioxygène, l'azote, le chlore, l'ammoniac et un mélange de ces composants, de préférence, choisi parmi le dioxygène, l'azote et un mélange de ces composants et plus préférentiellement est l'air.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément de renfort (R) est réalisé dans un matériau choisi parmi un polyester, un polyamide, une polycétone, une cellulose ou un mélange de ces matériaux, de préférence parmi un polyester, une cellulose ou un mélange de ces matériaux et plus préférentiellement est un polyester.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la torche à plasma (26) comprenant un orifice (52) de sortie du flux de plasma (42), on fait défiler une surface (S1, S2) à traiter de l'élément de renfort (R) par rapport au flux de plasma (42) à une vitesse moyenne V et à une distance D de l'orifice (52) telles que  $V \leq -5.D + 110$ , D étant exprimé en mm et V en  $m.min^{-1}$ .

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la distance D est inférieure ou égale à 40 mm, de préférence à 20 mm et plus préférentiellement à 10 mm.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel la vitesse moyenne V est inférieure ou égale à 100 mètres par minutes, de préférence à 50 mètres par minutes et plus préférentiellement à 30 mètres par minutes.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, postérieurement à l'étape (100, 200) d'exposition de l'élément de renfort (R) au flux (42) de plasma, on revêt (300) l'élément de renfort (R) d'une colle d'adhésion.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la colle d'adhésion est du type thermodurcissable.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la colle d'adhésion comprend au moins un élastomère diénique.

5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel on revêt directement l'élément de renfort (R) de la colle d'adhésion à l'issue de l'étape (100, 200) d'exposition de l'élément de renfort (R) au flux (42) de plasma.

10 13. Élément de renfort textile (R), **caractérisé en ce qu'il** est susceptible d'être obtenu par un procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Nappe de renfort (10), **caractérisée en ce qu'il** comprend au moins un élément de renfort textile (R) selon la revendication précédente noyé dans une matrice de caoutchouc (M1, M2).

15 15. Article fini (1) en caoutchouc, **caractérisé en ce qu'il comprend** au moins un élément de renfort textile (R) selon la revendication 13.

16. Article fini (1) selon la revendication précédente, formant un pneumatique (1).

1/4

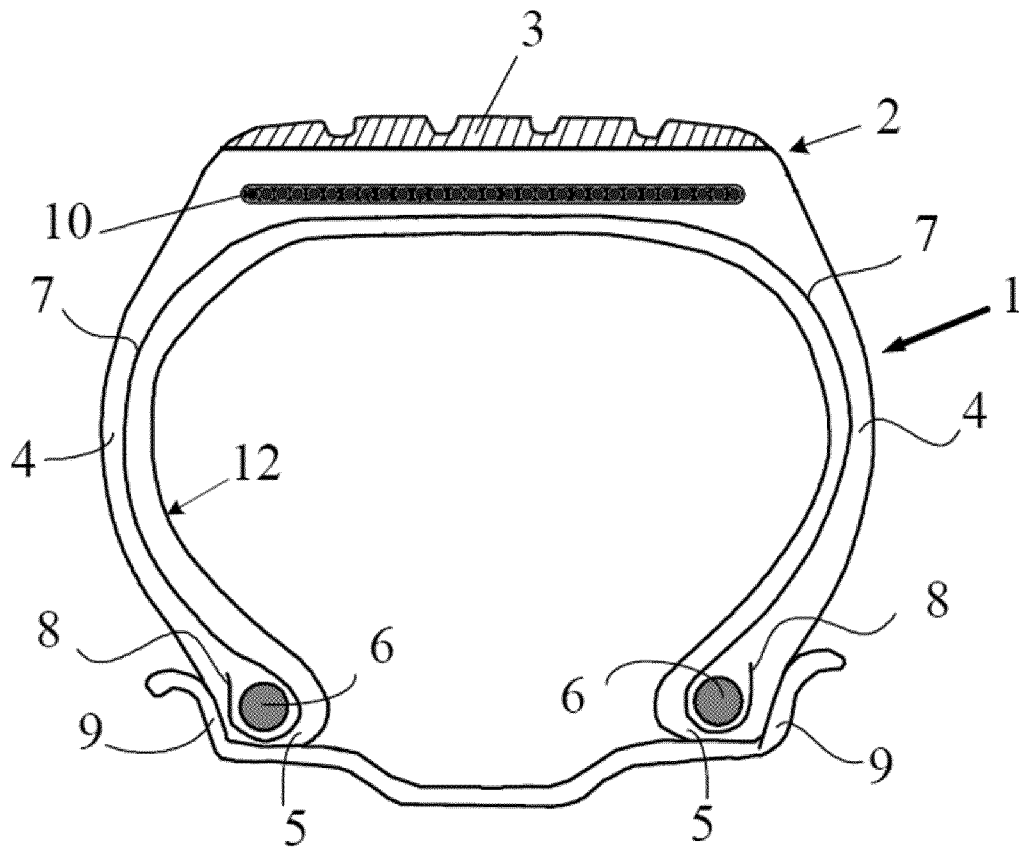


Fig. 1

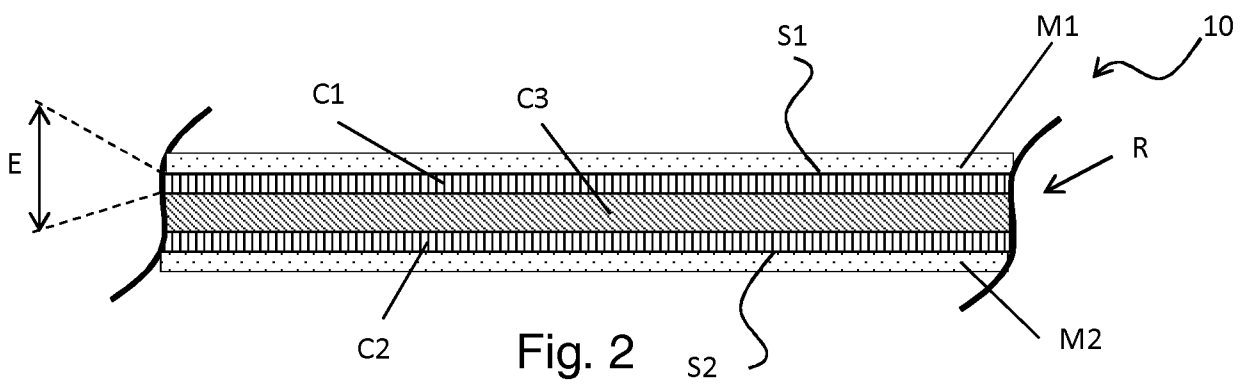


Fig. 2

2/4

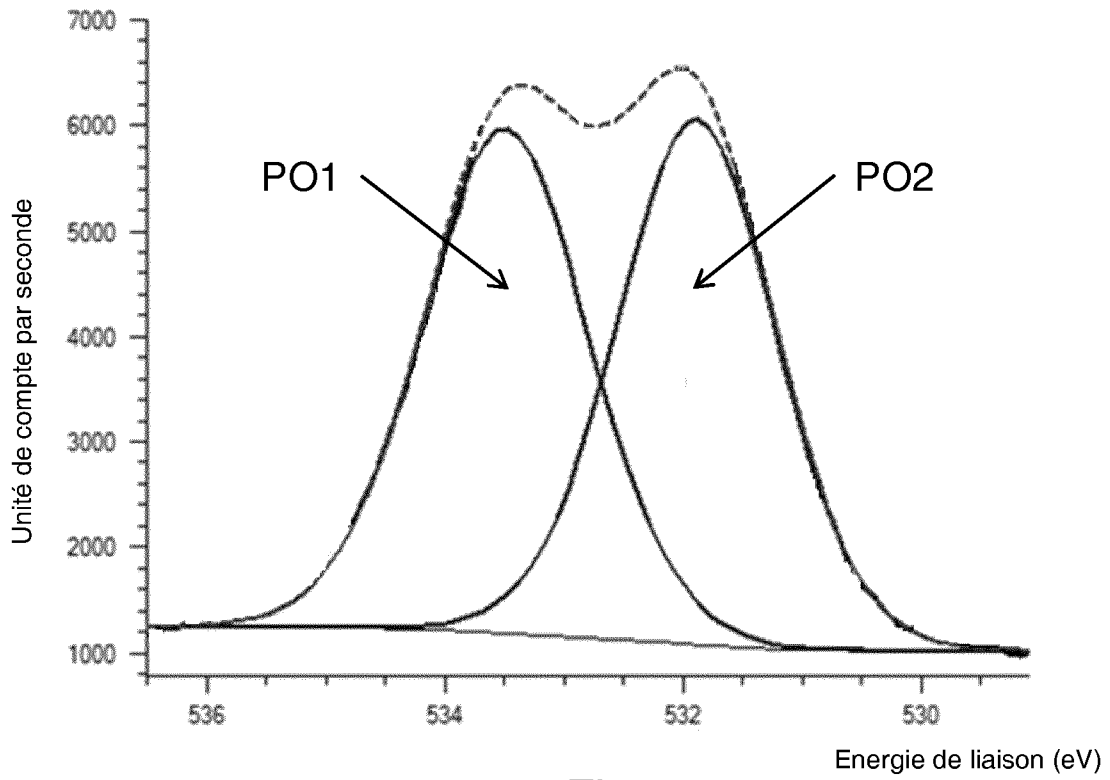


Fig. 3

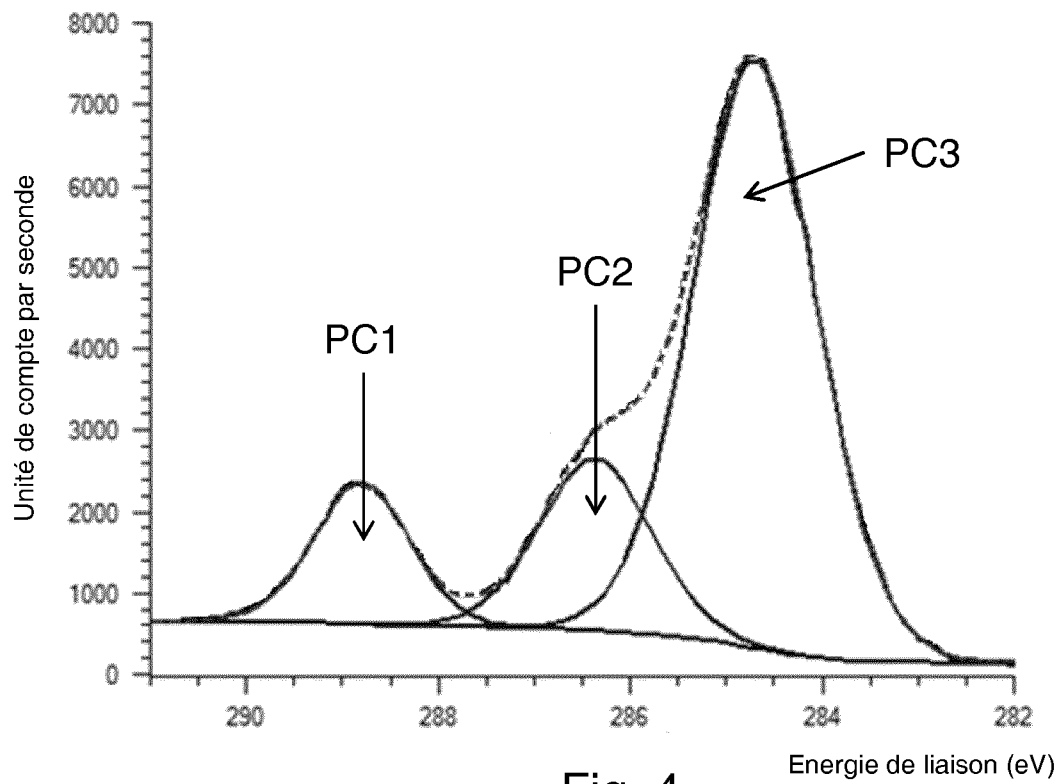


Fig. 4

3/4

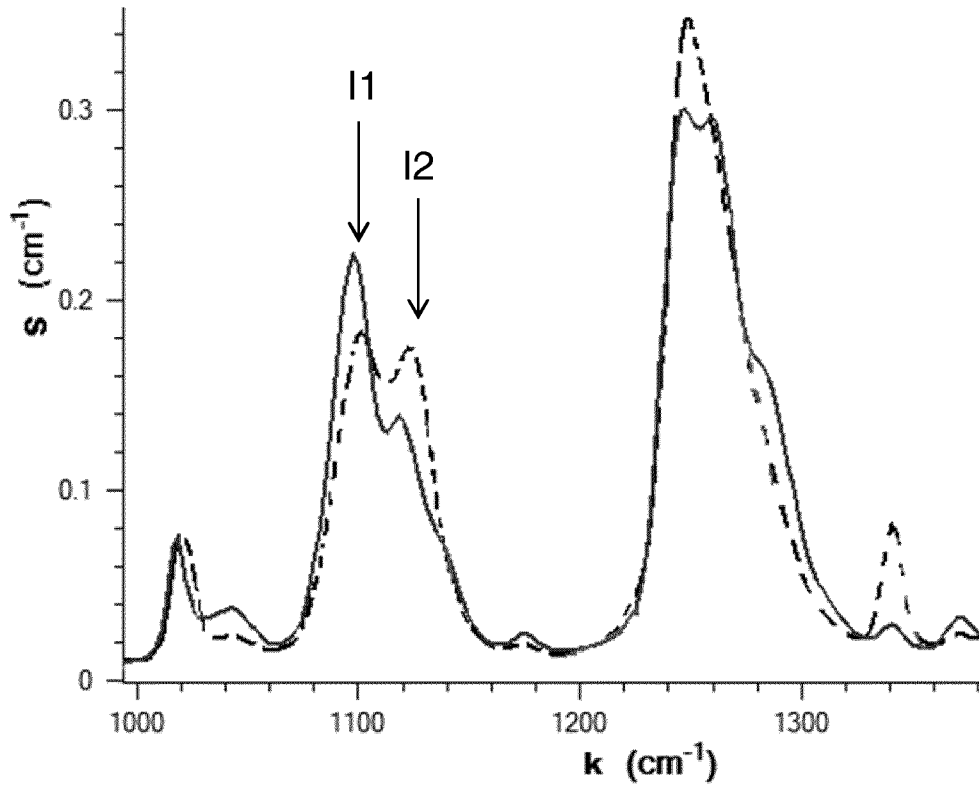


Fig. 5

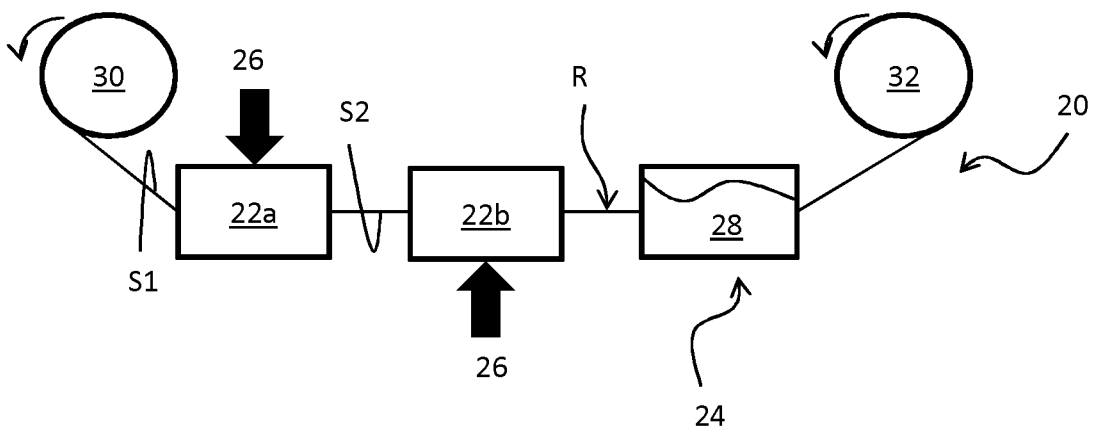


Fig. 6

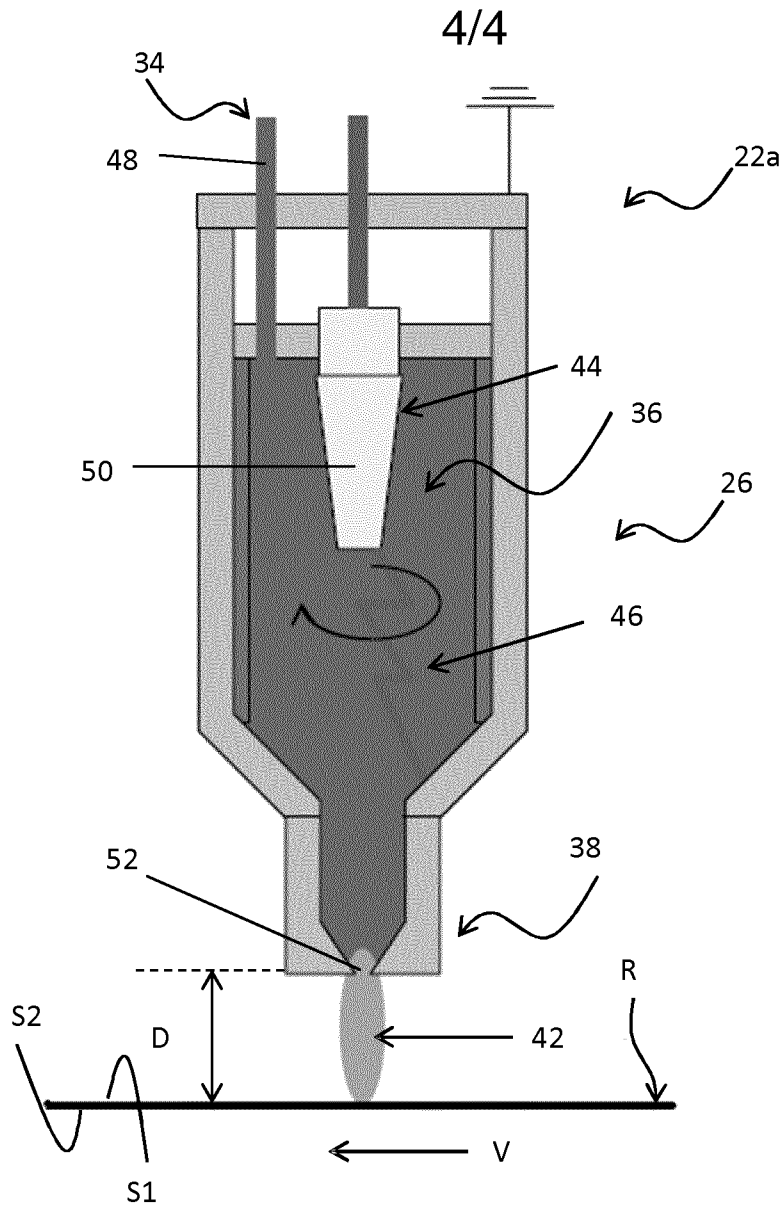


Fig. 7

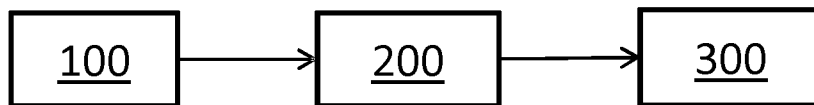


Fig. 8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/060696
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. B29D30/38	B32B25/10	B32B27/16
B60C9/18	C08J5/06	B32B25/04
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B29D B32B C08J B60C D06N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EEF TEMMERMAN ET AL: "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime; Surface modifications with plasma", JOURNAL OF PHYSICS D. APPLIED PHYSICS, IOP PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 38, no. 4, 3 February 2005 (2005-02-03), pages 505-509, XP020083532, ISSN: 0022-3727, DOI: 10.1088/0022-3727/38/4/001	1-8, 13
Y	the whole document ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
14 June 2013	08/07/2013	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Okunowski, Joachim	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/060696

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 451 425 A2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 16 October 1991 (1991-10-16) page 3, line 10 - line 46 page 4, line 8 - line 19 page 4, line 39 - line 47 page 5, line 16 - line 42 page 5, line 45 - line 53 page 6, line 2 - line 23; examples 1,3,4-7 -----	1-16
Y	MICHAEL NOESKE ET AL: "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion", INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVES, vol. 24, no. 2, April 2004 (2004-04), pages 171-177, XP055046473, ISSN: 0143-7496, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006 the whole document -----	1-16
Y	DORN L ET AL: "PLASMA GUN - FUR SCHWERKLEBBARE KUNSTSTOFFE", ADHASION, BERTELSMANN FACHZEITSCHRIFTEN GMBH. BERLIN, DE, vol. 33, no. 1/2, January 1989 (1989-01), pages 27-30, XP000052713, the whole document -----	1-16
Y	HERMANUTZ F ET AL: "Influence of microstructure developed during drawing on surface properties of poly(ethylene terephthalate) film", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 35, no. 21, October 1994 (1994-10), pages 4611-4617, XP022840635, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(94)90811-7 [retrieved on 1994-10-01] the whole document -----	1-16
A	DE 21 2006 000019 U1 (MATADOR RUBBER S R O [SK]) 8 November 2007 (2007-11-08) paragraphs [0003], [0004], [0007] - [0010], [0011], [0013] - [0014] ----- -/--	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/060696

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	<p>ANDREAS SCHUTZE ET AL: "The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources", IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 26, no. 6, December 1998 (1998-12), XP011045156, ISSN: 0093-3813 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
A	<p>WO 2010/115861 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LE CLERC CHRISTOPHE []) 14 October 2010 (2010-10-14) cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/060696
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0451425	A2	16-10-1991	
		AT 138954 T	15-06-1996
		AU 626511 B2	30-07-1992
		AU 7396491 A	03-10-1991
		BR 9101131 A	05-11-1991
		CA 2021907 A1	01-10-1991
		DE 69027303 D1	11-07-1996
		DE 69027303 T2	23-01-1997
		EP 0451425 A2	16-10-1991
		ES 2090115 T3	16-10-1996
		JP H04249545 A	04-09-1992
		MX 166219 B	23-12-1992
		TR 26059 A	15-12-1994
		TR 26292 A	15-03-1995
		US 5053246 A	01-10-1991
		US 5283119 A	01-02-1994
-----			
DE 212006000019	U1	08-11-2007	
		DE 212006000019 U1	08-11-2007
		RU 72699 U1	27-04-2008
		WO 2006088436 A1	24-08-2006
-----			
WO 2010115861	A1	14-10-2010	
		CN 102387916 A	21-03-2012
		EA 201171227 A1	30-03-2012
		EP 2416955 A1	15-02-2012
		FR 2944227 A1	15-10-2010
		JP 2012523341 A	04-10-2012
		KR 20120005500 A	16-01-2012
		US 2012090756 A1	19-04-2012
		WO 2010115861 A1	14-10-2010
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2013/060696
--

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B29D30/38 B32B25/10 B32B27/16 C08J5/06 B32B25/04 B60C9/18 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29D B32B C08J B60C D06N Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EEF TEMMERMAN ET AL: "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime; Surface modifications with plasma", JOURNAL OF PHYSICS D. APPLIED PHYSICS, IOP PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 38, no. 4, 3 février 2005 (2005-02-03), pages 505-509, XP020083532, ISSN: 0022-3727, DOI: 10.1088/0022-3727/38/4/001	1-8, 13
Y	le document en entier ----- -/--	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 juin 2013		08/07/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Okunowski, Joachim

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2013/060696

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>EP 0 451 425 A2 (GOODYEAR TIRE &amp; RUBBER [US]) 16 octobre 1991 (1991-10-16) page 3, ligne 10 - ligne 46 page 4, ligne 8 - ligne 19 page 4, ligne 39 - ligne 47 page 5, ligne 16 - ligne 42 page 5, ligne 45 - ligne 53 page 6, ligne 2 - ligne 23; exemples 1,3,4-7</p>	1-16
Y	<p>----- MICHAEL NOESKE ET AL: "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion", INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVES, vol. 24, no. 2, avril 2004 (2004-04), pages 171-177, XP055046473, ISSN: 0143-7496, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2003.09.006 le document en entier</p>	1-16
Y	<p>----- DORN L ET AL: "PLASMA GUN - FUR SCHWERKLEBBARE KUNSTSTOFFE", ADHASION, BERTELSMANN FACHZEITSCHRIFTEN GMBH. BERLIN, DE, vol. 33, no. 1/2, janvier 1989 (1989-01), pages 27-30, XP000052713, le document en entier</p>	1-16
Y	<p>----- HERMANUTZ F ET AL: "Influence of microstructure developed during drawing on surface properties of poly(ethylene terephthalate) film", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 35, no. 21, octobre 1994 (1994-10), pages 4611-4617, XP022840635, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/0032-3861(94)90811-7 [extrait le 1994-10-01] le document en entier</p>	1-16
A	<p>----- DE 21 2006 000019 U1 (MATADOR RUBBER S R O [SK]) 8 novembre 2007 (2007-11-08) alinéas [0003], [0004], [0007] - [0010], [0011], [0013] - [0014] ----- -/--</p>	1-16

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/EP2013/060696
--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
T	<p>ANDREAS SCHUTZE ET AL: "The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources", IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 26, no. 6, décembre 1998 (1998-12), XP011045156, ISSN: 0093-3813 le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
A	<p>WO 2010/115861 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; LE CLERC CHRISTOPHE []) 14 octobre 2010 (2010-10-14) cité dans la demande le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/060696

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0451425	A2	16-10-1991	
		AT 138954 T	15-06-1996
		AU 626511 B2	30-07-1992
		AU 7396491 A	03-10-1991
		BR 9101131 A	05-11-1991
		CA 2021907 A1	01-10-1991
		DE 69027303 D1	11-07-1996
		DE 69027303 T2	23-01-1997
		EP 0451425 A2	16-10-1991
		ES 2090115 T3	16-10-1996
		JP H04249545 A	04-09-1992
		MX 166219 B	23-12-1992
		TR 26059 A	15-12-1994
		TR 26292 A	15-03-1995
		US 5053246 A	01-10-1991
		US 5283119 A	01-02-1994
-----			
DE 212006000019	U1	08-11-2007	
		DE 212006000019 U1	08-11-2007
		RU 72699 U1	27-04-2008
		WO 2006088436 A1	24-08-2006
-----			
WO 2010115861	A1	14-10-2010	
		CN 102387916 A	21-03-2012
		EA 201171227 A1	30-03-2012
		EP 2416955 A1	15-02-2012
		FR 2944227 A1	15-10-2010
		JP 2012523341 A	04-10-2012
		KR 20120005500 A	16-01-2012
		US 2012090756 A1	19-04-2012
		WO 2010115861 A1	14-10-2010
-----			