

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

**(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 août 2013 (15.08.2013)



A standard linear barcode is located at the bottom of the page, spanning most of the width.

**Numéro de publication internationale
WO 2013/117475 A1**

WO 2013/117475 A1

- (51) **Classification internationale des brevets :**
B29D 30/38 (2006.01) *B60C 9/00* (2006.01)
D02G 3/48 (2006.01) *B29B 15/12* (2006.01)
D07B 1/06 (2006.01)

(21) **Numéro de la demande internationale :**
PCT/EP2013/051843

(22) **Date de dépôt international :**
31 janvier 2013 (31.01.2013)

(25) **Langue de dépôt :** français

(26) **Langue de publication :** français

(30) **Données relatives à la priorité :**
1251157 8 février 2012 (08.02.2012) FR

(71) **Déposants :** COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 Cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) **Inventeurs :** ABAD, Vincent; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/LADOUX, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). RIGO, Sébastien; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/LADOUX, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). CUSTODERO, Emmanuel; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/LADOUX, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) **Mandataire :** RIBIERE, Joël; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, 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.

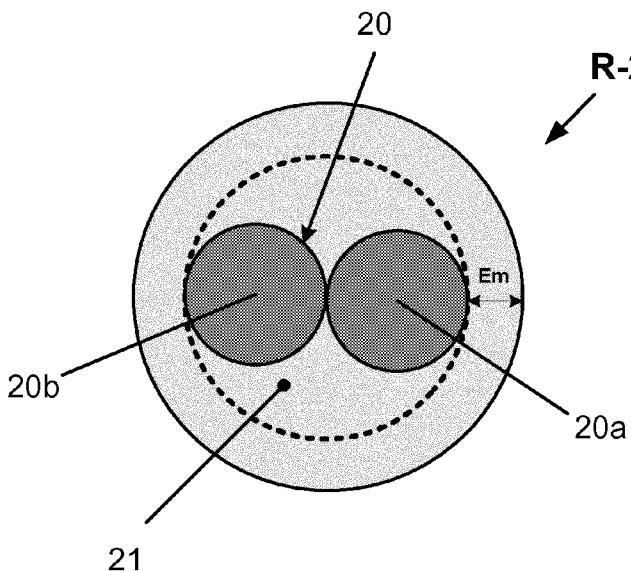
(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOSITE REINFORCEMENT SHEATHED WITH A RUBBER SELF-ADHESIVE POLYMER LAYER

(54) Titre : RENFORT COMPOSITE GAINÉ D'UNE COUCHE DE POLYMERÉ AUTO-ADHÉRENTE AU CAOUTCHOUC

Fig. 2



(57) Abstract : The invention relates to a composite reinforcement (R-2) which is able to directly adhere to a diene-rubber matrix, can be used in particular as a reinforcement member for a tire, and comprises: one or more reinforcing threads (20) such as a carbon-steel thread or cord; a layer of a polymer composition covering said thread, i.e. either each thread separately or a plurality of threads collectively, said layer containing at least one thermoplastic polymer, the glass transition temperature of which is positive, such as a polyamide, a poly(p-phenylene ether) (PPE), and a functionalized diene elastomer such as natural rubber or a butadiene homopolymer or copolymer having functional groups selected from among epoxide, carboxyl, anhydride or acid ester groups. The invention also relates to a method for manufacturing such a composite reinforcement, and to a finished article or semi-finished product made of rubber, in particular a tire, including such a composite reinforcement.

(57) Abrégé : Renfort composite (R-2) susceptible d'adhérer directement à une matrice de caoutchouc diénique, utilisable notamment comme élément de renforcement d'un pneu,

[Suite sur la page suivante]



MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, **Publiée :**

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, — *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

comportant: - un ou plusieurs fil(s) de renforcement (20), par exemple un fil ou câble en acier au carbone; - une couche d'une composition polymère qui recouvre ledit fil, individuellement chaque fil ou collectivement plusieurs fils, cette couche comportant au moins un polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse est positive, tel que par exemple un polyamide, un poly(p-phénylène éther) ("PPE") et un élastomère diénique fonctionnalisé tel que par exemple du caoutchouc naturel ou un homopolymère ou copolymère de butadiène, porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide. Procédé de fabrication d'un tel renfort composite; article fini ou produit semi-fini en caoutchouc, notamment pneumatique, incorporant un tel renfort composite.

**RENFORT COMPOSITE GAINÉ D'UNE COUCHE DE POLYMÈRE
AUTO-ADHÉRENTE AU CAOUTCHOUC**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

Le domaine de la présente invention est celui des éléments de renforcement ou « renforts », notamment métalliques, utilisables pour renforcer des articles finis ou produits semi-finis en 10 caoutchouc diène tels que par exemple des pneumatiques.

La présente invention est plus particulièrement relative à des renforts de type hybride ou composite constitués d'au moins une âme, en particulier métallique, ladite âme étant recouverte ou gainée d'une couche ou gaine de matière polymère.

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

Le gainage de renforts métalliques par des matières polymère, particulièrement des matières 20 thermoplastiques tels que par exemple polyamide ou polyester est connu depuis fort longtemps, notamment afin de protéger ces renforts contre diverses agressions externes tels qu'oxydation ou abrasion, ou encore en vue de rigidifier structurellement, solidariser entre eux divers ensembles de fils ou assemblages de fils tels que des câbles, et ainsi augmenter notamment leur résistance au flambage.

25

De tels renforts composites, ainsi que leur utilisation dans des articles en caoutchouc tels que des pneumatiques, ont été décrits dans de nombreux documents brevet.

La demande de brevet EP 0 962 562 a décrit par exemple un renfort en acier ou en textile 30 aramide gainé par une matière thermoplastique telle que polyester ou polyamide, en vue d'améliorer sa résistance à l'abrasion.

La demande de brevet FR 2 601 293 a décrit le gainage d'un câble métallique avec du polyamide pour l'utiliser comme tringle dans un bourrelet de bandage pneumatique, ce gainage permettant avantageusement d'adapter la forme de cette tringle à la structure et aux 35 conditions de fonctionnement du bourrelet du bandage pneumatique qu'elle renforce.

Les documents brevet FR 2 576 247 ou US 4 754 794 ont également décrit des fils ou câbles métalliques utilisables comme tringle dans un bourrelet de bandage pneumatique, ces fils ou 40 câbles étant doublement voire triplement gainés par deux, respectivement trois matières

thermoplastiques différentes (e.g. polyamides) ayant des températures de fusion différentes, en vue d'une part de contrôler la distance entre ces fils ou câbles, d'autre part de supprimer les risques d'usure par frottement ou de corrosion, pour les utiliser comme tringle dans un bourrelet de bandage pneumatique.

5

Ces renforts ainsi gainés de matière polyester ou polyamide présentent, outre les avantages précités de résistance à la corrosion, de résistance à l'abrasion et de rigidité structurelle, celui non négligeable de pouvoir être ensuite collés à des matrices de caoutchouc diénique en utilisant de simples colles textiles dites "RFL" (résorcinol-formaldéhyde-latex) comportant au moins un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel, colles qui de manière connue confèrent une adhésion satisfaisante entre des fibres textiles tels que fibres en polyester ou polyamide et un caoutchouc diénique.

10

Ainsi, peuvent être utilisés avantageusement des renforts métalliques non revêtus de couches métalliques adhésives tels que laiton, ainsi que des matrices de caoutchouc environnantes dépourvues de sels métalliques tels que sels de cobalt, nécessaires de manière connue au maintien des performances adhésives au cours du temps mais augmentant significativement d'une part le coût des matrices de caoutchouc elles-mêmes, d'autre part leur sensibilité à l'oxydation et au vieillissement (voir par exemple demande de brevet WO 2005/113666).

20

Toutefois, les colles RFL ci-dessus ne sont pas dépourvues d'inconvénient ; elles comportent en particulier comme substance de base le formaldéhyde (ou formol) ainsi que le résorcinol qu'il est souhaitable de supprimer à terme des compositions adhésives, en raison de l'évolution récente de la réglementation européenne sur ce type de produits.

25

Ainsi, les concepteurs d'articles en caoutchouc diénique, notamment les manufacturiers de pneumatiques sont à la recherche aujourd'hui de nouveaux systèmes adhésifs ou de nouveaux renforts qui permettent de pallier tout ou partie des inconvénients précités.

30

Les demandes WO 2010/105975, WO 2010/136389, WO 2011/012521 et WO 2011/051204 récemment publiées, divulguent des renforts composites, notamment à âme métallique, du type auto-adhérents qui répondent à l'objectif ci-dessus, ces renforts présentant des niveaux d'adhésion au caoutchouc qui concurrencent largement ceux atteints avec les colles RFL traditionnelles.

35

Ils ont toutefois comme inconvénient que leur procédé de fabrication passe par deux étapes successives de gainage ou recouvrement, nécessitant tout d'abord le dépôt d'une première couche de polymère thermoplastique tel que polyamide, ensuite le dépôt d'une deuxième couche d'élastomère thermoplastique insaturé pouvant comporter en outre un poly(p-

40

phénylène éther), les deux dépôts, conduits à des températures différentes, étant en outre séparés par une étape intermédiaire de refroidissement à l'eau (pour solidification de la première couche) puis séchage.

5 Ces manipulations successives sont quelque peu pénalisantes du point de vue industriel, et antinomiques de la recherche de cadences de fabrication élevée.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

10 Poursuivant leurs recherches, les Demandanderesses ont découvert un renfort composite nouveau du type auto-adhérent, qui permet lui aussi d'atteindre d'excellents niveaux d'adhésion comparativement à l'emploi de colles RFL, tout en offrant un procédé de fabrication simplifié, comparativement aux procédés décrits dans les demandes précitées, 15 puisqu'il ne nécessite qu'une seule opération de gainage.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne un renfort composite comportant :

- un ou plusieurs fil(s) de renforcement ;
- une couche d'une composition polymère qui recouvre ledit fil, individuellement chaque fil ou collectivement plusieurs fils, cette composition comportant au moins un polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse est positive, un poly(p-phénylène éther) ("PPE") et un élastomère diénique fonctionnalisé porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

25 On a constaté de manière inattendue que l'utilisation de cette composition polymère spécifique, en monocouche, permettait d'assurer une adhésion directe et performante du renfort composite de l'invention à une matrice ou composition d'élastomère diénique telle que celles couramment utilisées dans des pneumatiques.

30 L'invention concerne également un procédé de fabrication du renfort composite ci-dessus, ledit procédé comportant au moins une étape dans laquelle on recouvre individuellement le fil ou chaque fil de renforcement, ou collectivement plusieurs fils de renforcement, par la couche de la composition polymère précitée.

35 La présente invention concerne également l'utilisation du renfort composite de l'invention comme élément de renforcement d'articles finis ou de produits semi-finis en caoutchouc, particulièrement de pneumatiques, notamment ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, véhicules utilitaires sport (« SUV »), deux roues (notamment

vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

5

L'invention concerne également en soi tout article fini ou produit semi-fini en caoutchouc, en particulier pneumatique, comportant un renfort composite selon l'invention.

10 L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures relatives à ces exemples qui schématisent :

- en coupe transversale, un exemple d'un renfort composite selon l'invention (Fig. 1) ;
- en coupe transversale, un autre exemple d'un renfort conforme à l'invention (Fig. 2) ;
- en coupe transversale, un autre exemple d'un renfort conforme à l'invention (Fig. 3) ;
- en coupe transversale, un autre exemple d'un renfort conforme à l'invention (Fig. 4) ;
- en coupe radiale, un pneumatique à armature de carcasse radiale conforme à l'invention, incorporant un renfort composite selon l'invention (Fig. 5).

20

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

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

25

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

30

Le renfort composite de l'invention, susceptible d'adhérer directement par cuisson à une composition de caoutchouc insaturé, et utilisable notamment pour le renforcement d'articles en caoutchouc diène tels que des pneumatiques, a donc comme caractéristiques essentielles de comporter :

35

- au moins un fil (c'est-à-dire un ou plusieurs fils) de renforcement ;
- recouvrant individuellement ledit fil, chaque fil ou collectivement plusieurs fils, une couche d'une composition polymère, cette composition comportant au moins un polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse (notée ci-après Tg_1) est positive (c'est-à-dire supérieure à 0°C), un poly(p-phénylène

40

éther) ("PPE") et un élastomère diénique fonctionnalisé porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

5 En d'autres termes, le renfort composite de l'invention comporte un seul fil ou plusieurs fils de renforcement, ledit fil, individuellement chaque fil ou collectivement plusieurs fils étant recouvert(s) par une couche (monocouche) ou gaine de la composition polymère énoncée ci-dessus. La structure du renfort de l'invention est décrite en détail ci-après.

10 Dans la présente demande, on entend de manière générale par fil de renforcement (*"reinforcing thread"*) tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé.

15 Ce fil de renforcement peut prendre tout forme connue, il peut d'agir par exemple d'un monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 µm), d'un ruban élémentaire, d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 µm), d'un retors textile formé de plusieurs fibres retordues ensemble, d'un câble textile ou métallique formé de plusieurs fibres ou monofilaments câblés ou retordus ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils tels que par exemple une bande ou bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câbles regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

20 25 Le fil ou chaque fil de renforcement a un diamètre qui est préférentiellement inférieur à 5 mm, notamment compris dans un domaine de 0,1 à 2 mm.

30 De préférence, le fil de renforcement est un fil de renforcement métallique, notamment en acier au carbone tel que ceux utilisés dans les câbles type "steel cords" pour pneumatiques ; mais il est bien entendu possible d'utiliser d'autres aciers, par exemple des aciers inoxydables. Lorsqu'un acier au carbone est utilisé, sa teneur en carbone est de préférence comprise entre 0,4% et 1,2%, notamment entre 0,5% et 1,1%. L'invention s'applique en particulier à tout acier du type *steel cord* à résistance standard (dit "NT" pour "*Normal Tensile*"), à haute résistance (dit "HT" pour "*High Tensile*"), à très haute résistance (dit "SHT" pour "*Super High Tensile*") comme à ultra-haute résistance (dit "UHT" pour "*Ultra High Tensile*").

35 40 L'acier pourrait être revêtu d'une couche adhésive telle que du laiton ou du zinc. Toutefois, on peut avantageusement utiliser un acier clair, c'est-à-dire non revêtu. En outre, grâce à

l'invention, la composition de caoutchouc destinée à être renforcée par un renfort métallique selon l'invention ne nécessite plus l'emploi dans sa formulation de sels métalliques tels que des sels de cobalt.

5 La composition de polymère constituant la couche ou gaine ci-dessus comporte tout d'abord un polymère thermoplastique (bien entendu, un polymère thermoplastique autre que PPE) dont la Tg (T_g) est par définition positive (notamment comprise entre 0°C et 150°C), de préférence supérieure à +20°C (notamment comprise entre 20°C et 150°C), et plus préférentiellement supérieure à +30°C (notamment comprise entre 20°C et 150°C). D'autre 10 part, la température de fusion (notée T_f) de ce polymère thermoplastique est de préférence supérieure à 100°C, plus préférentiellement supérieure à 150°C, notamment supérieure à 200°C.

15 Ce polymère thermoplastique est choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polyamides, les polyesters et les polyimides, plus particulièrement dans le groupe constitué par les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate). Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Ce polymère thermoplastique est préférentiellement un polyamide aliphatique, plus préférentiellement un polyamide 6 ou un 20 polyamide 11.

25 Le deuxième constituant essentiel de la composition de polymère est un élastomère diénique fonctionnalisé, ledit élastomère étant porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes ou fonctions époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide. Préférentiellement, les groupes fonctionnels sont des groupes époxydes, c'est-à-dire que l'élastomère diénique est un élastomère diénique époxydé.

30 Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeables) du type "diénique", on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est 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).

35 Ces élastomères diéniques, dans la présente demande par définition non thermoplastiques, présentant une Tg dans la très grande majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C), peuvent être classés de manière connue en deux catégories : ceux dits "essentiellement insaturés" et ceux dits "essentiellement saturés". Les caoutchoucs butyl, comme par exemple les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM, entrent dans 40 la catégorie des élastomères diéniques essentiellement saturés, ayant un taux de motifs

d'origine diénique qui est faible ou très faible, toujours inférieur à 15% (% en moles). A contrario, par élastomère diénique essentiellement insaturé, on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles). Dans 5 la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en 10 particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les 15 copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

Les élastomères diéniques ci-dessus peuvent être par exemple à blocs, statistiques, 20 séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en 25 unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en 30 poids et une température de transition vitreuse de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux 35 ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie 40 butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie

isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

5 La Tg des polymères thermoplastiques et des élastomères diéniques décrits dans cette demande est mesurée de manière connue par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), par exemple et sauf indications différentes spécifiées dans la présente demande, selon la norme ASTM D3418 de 1999.

10 Une deuxième caractéristique essentielle de l'élastomère diénique utilisé dans le renfort composite de l'invention est qu'il est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes ou fonctions époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

15 De tels élastomères diéniques fonctionnalisés et leurs procédés d'obtention sont bien connus de l'homme du métier et disponibles commercialement. Des élastomères diéniques porteurs de groupes carboxyle ont été décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6815473, WO 2004/096865 ou US 7312264 ; des élastomères diéniques porteurs de groupes époxyde ont été décrits par exemple dans US 2003/120007 ou EP 0763564, US 6903165 ou EP 1403287.

20 Préférentiellement, les groupes fonctionnels sont des groupes époxydes c'est-à-dire que l'élastomère diénique est un élastomère diénique époxydé. Plus préférentiellement encore, l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe constitué par les caoutchoucs naturels (NR) époxydés, les polyisoprènes (IR) de synthèse époxydés, les polybutadiènes (BR) époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) époxydés et les mélanges de ces élastomères.

30 Les caoutchoucs naturels (en abrégé "ENR"), par exemple, peuvent être obtenus de manière connue par époxydation du caoutchouc naturel, par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tel que acide peracétique ou acide performique) ; de tels ENR sont par exemple vendus sous les dénominations "ENR-25" et "ENR-50" (taux d'époxydation respectifs de 25% et 50%) par la société Guthrie Polymer. Les BR époxydés sont eux aussi bien connus, vendus par exemple par la société Sartomer sous la dénomination "Poly Bd" (par exemple "Poly Bd 605E"). Les SBR époxydés peuvent être préparés par des techniques d'époxydation bien connues de l'homme du métier.

35 Le taux (% molaire) de fonctionnalisation, notamment d'époxydation, des élastomères diéniques fonctionnalisés précédemment décrits peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 5% à

60%. Quand le taux d'époxydation est inférieur à 5%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 60%, la masse moléculaire du polymère diminue fortement. Pour toutes ces raisons, le taux de fonctionnalisation, notamment d'époxydation, est plus préférentiellement compris dans un domaine de 10% à 50%.

5

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

10

Par opposition notamment à des élastomères du type liquides, ces élastomères solides se caractérisent par une viscosité très élevée : leur viscosité Mooney à l'état cru (i.e., non réticulé), notée ML (1+4), mesurée à 100°C, est de préférence supérieure à 20, plus préférentiellement supérieure à 30, en particulier comprise entre 30 et 130. On utilise pour cette mesure un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme ASTM D1646 (1999). La mesure se fait selon le principe suivant : l'échantillon analysé à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulé (mis en forme) dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée (par exemple 100°C). Après 1 minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La viscosité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

15

La composition de polymère a pour autre caractéristique essentielle de comporter, en combinaison avec le polymère thermoplastique et l'élastomère diénique fonctionnalisé précédemment décrits, au moins un polymère de poly(p-phénylène éther) (ou poly(1,4-phénylène-éther)) (noté en abrégé "PPE").

20

Les polymères thermoplastiques PPE sont bien connus de l'homme du métier, ce sont des résines solides à température ambiante (20°C). Préférentiellement, le PPE utilisé ici possède une température de transition vitreuse (notée ci-après Tg₂) qui est supérieure à 150°C, plus préférentiellement supérieure à 180°C. Quant à sa masse moléculaire moyenne en nombre (M_n), elle est préférentiellement comprise entre 5 000 et 100 000 g/mol.

25

A titres d'exemples non limitatifs de polymères PPE utilisables dans le renfort composite de l'invention, on peut citer notamment ceux choisis dans le groupe constitué par les poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthyl-co-2,3,6-triméthyl-1,4-phénylène-éther), poly-(2,3,6-triméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diéthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-éthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dipropyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dilauryl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthoxy-

30

1,4-phénylène-éther), poly(1,6-diéthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthoxy-6-éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-stéaryloxy-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dichloro-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-phényl-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-chloro-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dibromo-1,4-phénylène-éther), poly(3-bromo-2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), leurs copolymères respectifs, et les mélanges de ces homopolymères ou copolymères.

Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel, le PPE utilisé est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther) également dénommé parfois polyphénylène oxyde (ou, en abrégé, "PPO"). De tels PPE ou PPO commercialement disponibles sont par exemple les PPE de dénomination "Xyon S202" de la société Asahi Kasei, ou les PPE de dénomination "Noryl SA120" de la société Sabic.

La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) du PPE est déterminée de manière connue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'échantillon est préalablement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l ; puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45 µm avant injection. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique "WATERS alliance". Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" et deux "HT6E"). Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel "WATERS 2410" et son logiciel associé d'exploitation des données chromatographiques est le système "WATERS MILLENIUM". Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée avec des étalons de polystyrène.

Bien que les trois constituants décrits ci-dessus (polymère thermoplastique, PPE et élastomère diénique fonctionnalisé) soient suffisants à eux seuls pour conférer au renfort composite de l'invention de très hautes propriétés d'adhésion à un caoutchouc insaturé tel que du caoutchouc naturel, certains additifs conventionnels tels que colorant, charge, plastifiant, tackifiant, antioxydant ou autre stabilisant, système de réticulation ou vulcanisation tel que soufre et accélérateur, pourraient être éventuellement ajoutés à la composition polymère précédemment décrite.

La figure 1 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), en coupe transversale, un premier exemple d'un renfort composite conforme à l'invention. Ce renfort composite noté R-1 est constitué d'un fil de renforcement (10) constitué d'un filament unitaire ou monofilament de diamètre relativement élevé (par exemple entre 0,10 et 0,50 mm), par exemple en acier au carbone, qui est recouvert d'une couche (11) comportant un polymère thermoplastique dont la Tg est positive, par exemple

en polyamide ou en polyester, un PPE tel que PPO et un élastomère diénique fonctionnalisé, par exemple un BR, SBR ou NR du type époxydé ; l'épaisseur minimale de cette couche est notée E_m sur cette figure 1.

5 La figure 2 schématise en coupe transversale un deuxième exemple d'un renfort composite conforme à l'invention. Ce renfort composite noté R-2 est constitué d'un fil de renforcement (20) constitué en fait de deux filaments unitaires ou monofilaments (20a, 20b) de diamètre relativement élevé (par exemple entre 0,10 et 0,50 mm) retordus ou câblés ensemble, par exemple en acier au carbone ; le fil de renforcement (20) est recouvert d'une couche (21) d'épaisseur minimale E_m , comportant un polymère thermoplastique dont la Tg (Tg_1) est positive, par exemple en polyamide ou en polyester, un PPE tel que PPO et un élastomère diénique époxydé, par exemple du type SBR, BR ou NR.

10 La figure 3 schématise en coupe transversale un autre exemple de renfort composite selon l'invention. Ce renfort composite noté R-3 est constitué de trois fils de renforcement (30) constitués chacun de deux monofilaments (30a, 30b) de diamètre relativement élevé (par exemple entre 0,10 et 0,50 mm) retordus ou câblés ensemble, par exemple en acier au carbone ; l'ensemble constitué par les trois fils de renforcement (30) par exemple alignés est recouvert d'une couche (31) comportant un polymère thermoplastique dont la Tg (Tg_1) est positive, par exemple en polyamide ou en polyester, un PPE tel que PPO et un élastomère diénique fonctionnalisé, en particulier époxydé, par exemple du type BR, SBR ou NR.

15 La figure 4 schématise, toujours en coupe transversale, un autre exemple de renfort composite selon l'invention. Ce renfort composite R-4 comporte un fil de renforcement (40) consistant en un câble d'acier de construction 1+6, avec un fil central ou fil d'âme (41a) et six filaments (41b) de même diamètre enroulés ensemble en hélice autour du fil central. Ce câble ou fil de renforcement (40) est recouvert d'une couche (42) d'une composition de polymère comportant un polyamide, un PPE tel que PPO et un élastomère diénique fonctionnalisé, par exemple un BR, SBR ou NR époxydé.

20 30 Dans les renforts composites conformes à l'invention tels que ceux schématisés par exemple dans les figures 1 à 4 ci-dessus, l'épaisseur minimale E_m de la gaine entourant le fil ou les fils de renforcement peut varier dans une très large mesure en fonction des conditions particulières de réalisation de l'invention. Elle est de préférence comprise entre 1 μm et 2 mm, plus préférentiellement entre 10 μm et 1 mm.

25 35 40 Dans le cas où plusieurs fils de renforcement (notamment plusieurs câbles) sont utilisés, la couche ou gaine d'enrobage peut être déposée individuellement sur chacun des fils de renforcement (notamment sur chacun des câbles) (pour rappel, que ces fils de renforcement soit unitaires ou pas), comme illustré par exemple aux figures 1, 2 et 4 commentées

précédemment, ou bien déposée collectivement sur plusieurs des fils de renforcement (notamment sur plusieurs des câbles) disposés de manière appropriée, par exemple alignés selon une direction principale, comme illustré par exemple à la figure 3.

- 5 Le renfort composite de l'invention est susceptible d'être préparé selon un procédé spécifique comportant au moins comme étape essentielle celle de recouvrir individuellement le fil ou chaque fil de renforcement, ou collectivement plusieurs fils de renforcement, par une couche de la composition polymère comportant au moins le polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse est positive, le PPE et l'élastomère diénique
10 fonctionnalisé porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

15 Cette étape peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, elle consiste par exemple à faire passer le fil de renforcement, à travers une filière de diamètre adapté, dans une tête d'extrusion chauffée à une température appropriée.

20 Selon un mode de réalisation préférentiel, le ou les fils de renforcement sont préchauffés, par exemple par induction ou par rayonnement IR, avant passage dans la tête d'extrusion. En sortie de la tête d'extrusion, le ou les fils de renforcement ainsi gainés sont ensuite refroidis suffisamment de manière à solidifier la couche de polymère, par exemple avec de l'air ou un autre gaz froid, ou par passage dans un bain d'eau suivi d'une étape de séchage.

25 Le renfort composite conforme à l'invention ainsi obtenu peut subir optionnellement un traitement thermo-oxydant, directement en sortie d'extrusion ou ultérieurement après refroidissement.

30 A titre d'exemple, pour l'obtention d'un fil de renforcement gainé ayant un diamètre total d'environ 1 mm, le recouvrement d'un fil de renforcement de diamètre proche de 0,6 mm, par exemple d'un câble métallique constitué simplement de deux monofils élémentaires de diamètre 0,3 mm torsadés ensemble (comme illustré par exemple à la figure 2), par une couche d'une composition de polyamide, PPE et SBR époxydé, d'épaisseur maximale égale à environ 0,4 mm, est réalisé sur une ligne d'extrusion-gainage comportant deux filières, une première filière (contre-filière ou filière amont) de diamètre égal à environ 0,65 mm et une seconde filière (ou filière aval) de diamètre égal à environ 0,95 mm, disposées toutes deux dans une tête d'extrusion chauffée à environ 240°C. Le mélange de polyamide, PPE et SBR époxydé, porté à une température de 240°C dans l'extrudeuse, recouvre ainsi le câble, par le biais de la tête de gainage, à une vitesse de défilement du fil typiquement égale à plusieurs dizaines de m/min, pour un débit de pompe d'extrusion typiquement de plusieurs dizaines de g/min. Le mélange de polyamide, PPE et SBR époxydé peut être réalisé in situ, 35 dans la même tête d'extrusion, les trois composants étant alors apportés par exemple par
40

trois trémies d'alimentation différentes ; selon un autre exemple de réalisation possible, polyamide, PPE et SBR époxydé peuvent également être utilisés sous forme d'un mélange préalablement fabriqué, par exemple sous forme de granules, une seule trémie d'alimentation étant alors suffisante. En sortie de ce gainage, le câble peut être immergé
5 dans un bac rempli d'eau froide, pour refroidissement avant passage de la bobine de réception à l'étuve pour séchage.

A l'issue de cette opération de gainage, par exemple directement en sortie de la tête de gainage, le renfort composite peut, selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, subir un traitement thermique sous air (ou traitement thermo-oxydant), en traversant par exemple un four-tunnel, par exemple de plusieurs mètres de long, pour y subir un traitement thermique sous air (traitement thermo-oxydant). Cette température de traitement est par exemple comprise entre 150°C et 300°C, pour des durées de traitement de quelques secondes à quelques minutes selon les cas (par exemple entre 10 s et 10 min), étant entendu que la durée du traitement sera d'autant plus courte que la température sera élevée, et que le traitement thermique ne doit évidemment pas conduire à une refusion ou même un ramollissement excessif des matières thermoplastiques utilisées.
10
15

Ainsi terminé, le renfort composite de l'invention est avantageusement refroidi, par exemple à l'air, pour éviter des problèmes de collage parasite lors de son enroulement sur la bobine de réception finale.
20

L'homme du métier saura ajuster, le cas échéant, la température et la durée du traitement thermique optionnel ci-dessus, en fonction des conditions particulières de mise en œuvre de l'invention, notamment de la nature exacte du renfort composite fabriqué, en particulier selon que l'on traite des monofilaments pris individuellement, des câbles constitués de plusieurs monofilaments ou des groupes de tels monofilaments ou câbles tels que des bandelettes. En particulier, l'homme du métier aura avantage à réaliser des balayages en température et durée de traitement, de manière à rechercher, par approches successives, les conditions opératoires conduisant aux meilleurs résultats d'adhésion, pour chaque mode de réalisation particulier de l'invention.
25
30

Les étapes du procédé de l'invention précédemment décrites pourraient être complétées par un traitement final de réticulation tridimensionnelle du renfort, pour renforcer encore la propre cohésion de sa gaine, notamment dans les cas où ce renfort composite est destiné à une utilisation ultérieure à une température relativement élevée, typiquement supérieure à 100°C.
35

Cette réticulation pourra être conduite par tout moyen connu, par exemple par des moyens de réticulation physiques tels que bombardement ionique ou électronique, ou par des
40

moyens de réticulation chimiques, par exemple en introduisant un agent réticulant dans la composition de polymère, par exemple au cours de son extrusion, ou encore en introduisant dans cette composition un système de vulcanisation (c'est-à-dire un système de réticulation à base de soufre).

5

Une réticulation pourra être également obtenue lors de la cuisson des pneumatiques (ou plus généralement des articles en caoutchouc) que le renfort composite de l'invention est destiné à renforcer, grâce au propre système de réticulation présent dans les compositions de caoutchouc diénique constitutives de tels pneumatiques (ou articles en caoutchouc) et entrant au contact du renfort composite de l'invention.

10

Le renfort composite de l'invention est utilisable directement, c'est-à-dire sans nécessiter un quelconque système adhésif supplémentaire, comme élément de renforcement d'une matrice de caoutchouc diène, par exemple dans un pneumatique. Il est avantageusement utilisable pour le renforcement de pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd.

15

20

A titre d'exemple, la figure 5 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention pour véhicule du type tourisme.

25

30

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

35

Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique essentielle qu'au moins une de ses armatures de sommet ou de carcasse comporte un renfort composite selon l'invention. Selon un autre exemple de mode de réalisation possible de l'invention, ce sont par exemple les tringles 5 qui pourraient être constituées d'un renfort composite selon l'invention.

40

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTIONEssai 1 - Fabrication des renforts composites

5

On fabrique tout d'abord des renforts composites conformes à l'invention, de la manière suivante. Le fil de renforcement de départ est un câble d'acier (dit "steel cord") pour bandages pneumatiques (acier standard à 0,7% en poids de carbone), de construction 1x2 constitué de deux fils élémentaires ou monofils de diamètre 0,30 mm retordus ensemble selon un pas d'hélice de 10 mm. Son diamètre est de 0,6 mm.

Le recouvrement de ce câble par un mélange de polyamide 6 (« Ultramid B33 » de la société BASF ; Tf égale à environ 180°C), d'un SBR époxydé (taux d'époxydation égal à 11% (mol) ; Tg -40°C ; 28% de styrène, 55% de liaisons 1,4 et 17% de liaisons 1,2) et enfin de PPE ("Xyron S202" de la société Asahi Kasei), est réalisé sur une ligne d'extrusion-gainage par passage à travers une tête d'extrusion chauffée à 240°C et comportant deux filières, une filière amont de diamètre 0,63 mm et une filière aval de diamètre 0,92 mm. Le mélange polymère constitué du polyamide 6 (débit de pompe d'environ 42 g/min), du SBR époxydé (débit d'environ 12,6 g/min) et du PPE (débit d'environ 5,9 g/min) (selon des rapports pondéraux polyamide/ SBR / PPE d'environ 69/21/10), est porté à une température de 240°C et recouvre ainsi le fil (préchauffé à environ 174°C par passage à travers un générateur HF) défilant à une vitesse de 60 m/min. En sortie de la tête de gainage, le renfort composite obtenu est immergé en continu dans un bac de refroidissement rempli d'eau à 5°C pour refroidir sa gaine, puis séché par une buse d'air.

25

La température de transition vitreuse, Tg_1 , du polyamide utilisé ci-dessus est égale à environ + 45°C, celle du PPE, Tg_2 , à environ +215°C (par exemple mesurée selon le mode opératoire qui suit : appareil DSC "822-2" de Mettler Toledo ; atmosphère Hélium ; échantillons préalablement portés de la température ambiante (20°C) à 100°C (20°C/min), puis refroidis rapidement jusqu'à -140°C, avant enregistrement final de la courbe de DSC de -140°C à +300°C à 20°C/min).

30

A l'issue de ce gainage, dans ces exemples, on soumet l'ensemble à un traitement thermique d'une durée d'environ 100 s, par passage à 3 m/min dans un four-tunnel, sous atmosphère ambiante (air), porté à une température de 270°C. On obtient ainsi des renforts composites conformes à l'invention (Renforts R-2 tels que schématisés à la figure 2), constitués du câble d'acier de départ gainé de sa couche de composition polymère (polyamide, PPE et élastomère diénique fonctionnalisé) dont les propriétés d'adhésion sont optimales.

35

Dans l'essai ci-dessus, pour déterminer les meilleures conditions opératoires du traitement thermique, on a réalisé préalablement un balayage en température de 160°C à 280°C, pour quatre durées de traitement (50 s, 100 s, 200 s et 400 s).

5 Essai 2 – Tests d'adhésion

La qualité de la liaison entre le caoutchouc et les renforts composites précédemment fabriqués est ensuite appréciée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire les renforts d'une composition de caoutchouc vulcanisée (« vulcanisat »). Cette 10 composition de caoutchouc est une composition conventionnelle utilisée pour le calandrage de nappes métalliques de ceinture de pneumatique, à base de caoutchouc naturel, de noir de carbone et des additifs usuels.

Le vulcanisat est un bloc de caoutchouc constitué de deux plaques de dimensions 200 mm 15 par 4,5 mm et d'épaisseur 3,5 mm, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson (l'épaisseur du bloc résultant est alors de 7 mm). C'est lors de la confection de ce bloc que les renforts composites (15 brins au total) sont emprisonnés entre les deux plaques de caoutchouc à l'état cru, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une extrémité de renfort composite de longueur suffisante pour la traction ultérieure. Le bloc comportant les renforts est alors placé dans un moule adapté puis cuit sous pression. La température et la 20 durée de cuisson sont adaptées aux conditions de tests visées et laissées à l'initiative de l'homme de l'art ; à titre d'exemple, dans le cas présent, la cuisson du bloc est réalisée à 160°C pendant 15 min, sous une pression de 16 bars.

25 A l'issue de la cuisson, l'éprouvette ainsi constituée du bloc vulcanisé et des 15 renforts est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tractionner chaque renfort isolément hors du caoutchouc, à une vitesse et une température données (par exemple, dans le cas présent, à 50 mm/min et 25°C). On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage (notée F_{max}) pour arracher les 30 renforts de l'éprouvette (moyenne sur 15 tractions).

On a constaté que le renfort composite de l'invention, malgré le fait qu'il soit dépourvu de colle RFL (ou toute autre colle), présentait une force d'arrachage F_{max} particulièrement élevée et inattendue, puisque augmentée d'environ 70% par rapport à la force d'arrachage de référence mesurée sur un renfort composite témoin gainé simplement de polyamide 11 et encollé avec une colle conventionnelle RFL.

Dans les mêmes conditions, un renfort composite témoin gainé simplement de polyamide 6 40 (donc sans PPE ni SBR époxydé), mais dépourvu de colle RFL (ou toute autre colle), présentait une adhésion nulle au caoutchouc (force d'arrachage égale pratiquement à zéro).

En conclusion, le renfort composite de l'invention par son caractère auto-adhérent constitue une alternative particulièrement intéressante, compte tenu des très hauts niveaux d'adhésion obtenus, aux renforts composites de l'art antérieur gainés par une matière thermoplastique telle que polyamide ou polyester, nécessitant de manière connue l'emploi d'une colle du type RFL pour assurer leur adhésion ultérieure au caoutchouc.

REVENDICATIONS

1. Renfort composite comportant :

- 5 - un ou plusieurs fil(s) de renforcement ;
- une couche d'une composition polymère qui recouvre ledit fil, individuellement chaque fil ou collectivement plusieurs fils, cette composition comportant au moins un polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse est positive, un poly(p-phénylène éther) ("PPE") et un élastomère diénique fonctionnalisé porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

2. Renfort selon la revendication 1, dans lequel la température de transition vitreuse du polymère thermoplastique est supérieure à +20°C.

3. Renfort selon les revendications 1 ou 2, dans lequel le polymère thermoplastique est un polyamide aliphatique ou un polyester.

20 4. Renfort selon la revendication 3, dans lequel le polymère thermoplastique est un polyamide aliphatique, de préférence un polyamide 6 ou un polyamide 11.

5. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

30 6. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'élastomère diénique est un élastomère diénique époxydé.

7. Renfort selon la revendication 6, dans lequel l'élastomère diénique est un caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse.

35 8. Renfort selon la revendication 6, dans lequel l'élastomère diénique est un polybutadiène ou un copolymère de butadiène-styrène, de préférence un copolymère de butadiène-styrène.

9. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le PPE a une température de transition vitreuse supérieure à 150°C, de préférence supérieure à 180°C.

10. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le PPE est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther).

5 **11.** Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'épaisseur minimale de la couche est comprise entre 1 µm et 2 mm.

12. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le fil de renforcement est un fil métallique, de préférence un fil en acier au carbone.

10 **13.** Article en caoutchouc ou produit semi-fini en caoutchouc comportant un renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Pneumatique comportant un renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15 **15.** Procédé de fabrication d'un renfort composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel on recouvre individuellement le fil ou chaque fil de renforcement, ou collectivement plusieurs fils de renforcement, par une couche de la composition polymère comportant au moins le polymère thermoplastique dont la température de transition vitreuse est positive, le poly(p-phénylène éther) et l'élastomère diénique fonctionnalisé porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide.

20

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel on soumet ensuite le renfort composite à un traitement thermo-oxydant.

1/3

Fig. 1

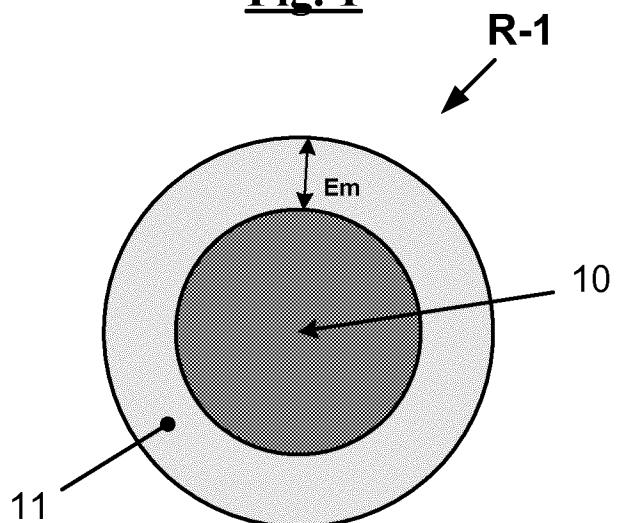
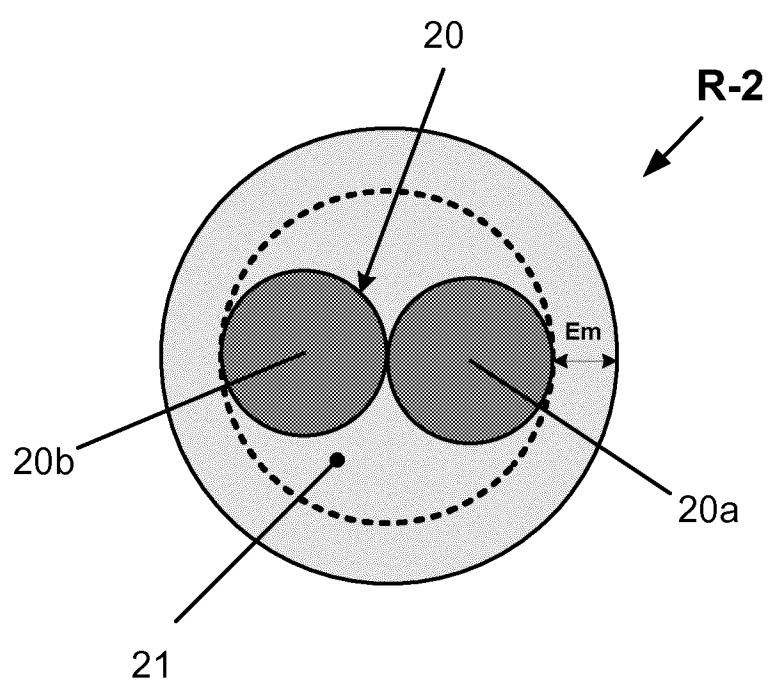
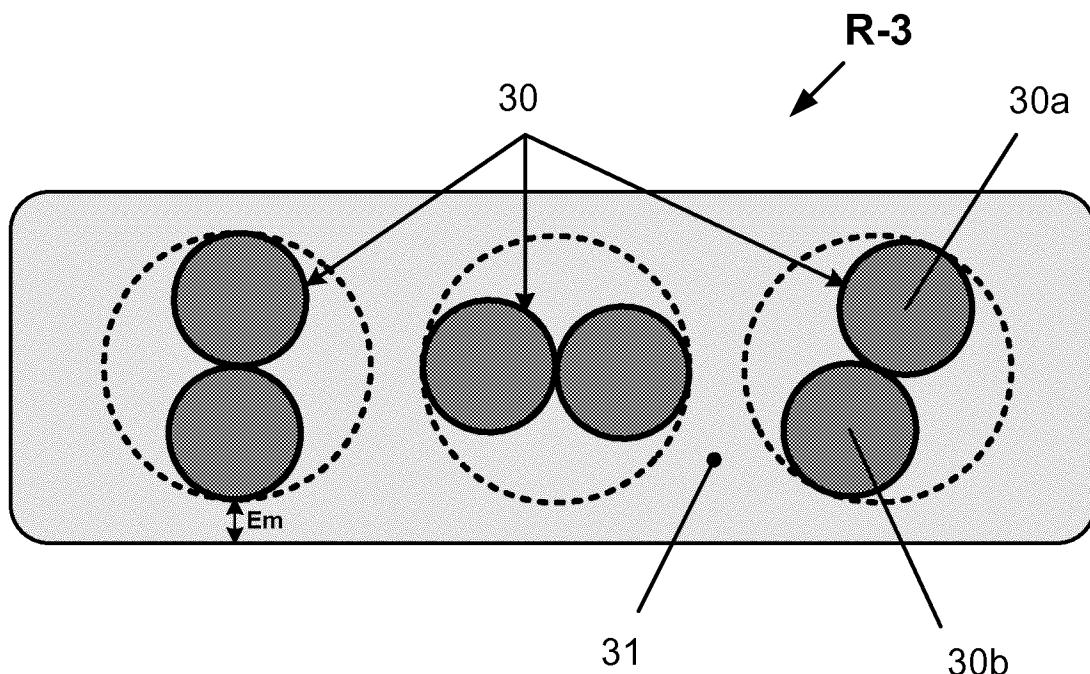
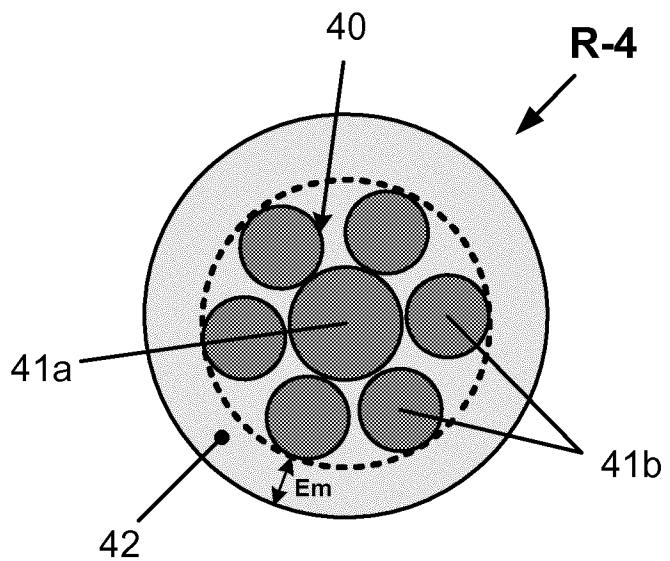
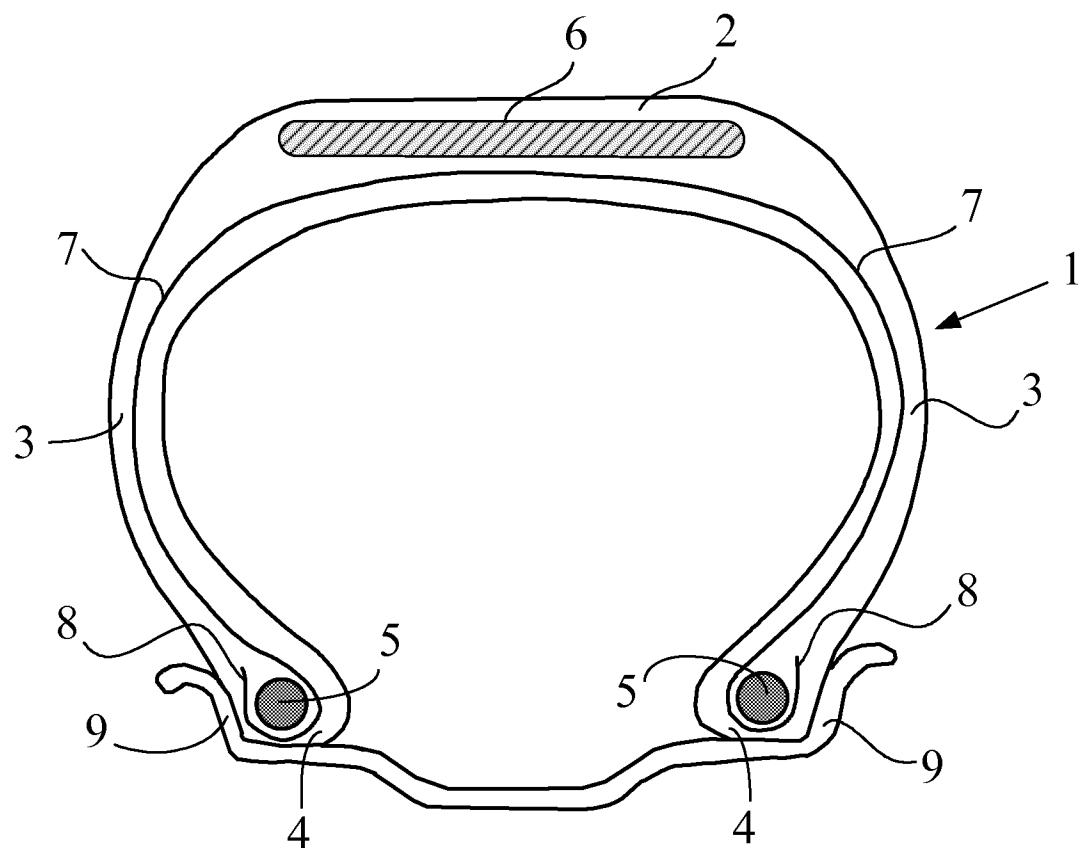


Fig. 2



2/3**Fig. 3****Fig. 4**

3/3**Fig. 5**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/051843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. B29D30/38	D02G3/48	D07B1/06	B60C9/00	B29B15/12
ADD.					

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29D B60C B29C B29B D06M D02G D07B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004 211261 A (SUMITOMO DENKO STEEL WIRE KK) 29 July 2004 (2004-07-29) abstract -----	1-16
A	EP 1 371 680 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 December 2003 (2003-12-17) paragraph [0046] -----	1-16
A	WO 2007/137378 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS SOUT [BR]; UNICAMP [BR]; DE PAOLI MARCO AURE) 6 December 2007 (2007-12-06) page 4, line 14 - page 5, line 24 -----	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 April 2013	23/04/2013
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 Kopp, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/051843

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2004211261	A 29-07-2004	JP 3786645 B2 JP 2004211261 A		14-06-2006 29-07-2004
EP 1371680	A1 17-12-2003	BR 0301671 A DE 60305789 T2 EP 1371680 A1 JP 4309705 B2 JP 2004044075 A US 2003232915 A1		24-08-2004 14-06-2007 17-12-2003 05-08-2009 12-02-2004 18-12-2003
WO 2007137378	A2 06-12-2007	BR PI0602097 A CN 101563403 A EP 2021403 A2 JP 2009537671 A KR 20090073056 A US 2009234047 A1 US 2012053268 A1 WO 2007137378 A2		15-01-2008 21-10-2009 11-02-2009 29-10-2009 02-07-2009 17-09-2009 01-03-2012 06-12-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/051843

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B29D30/38 D02G3/48 ADD.

D07B1/06

B60C9/00

B29B15/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B29D B60C B29C B29B D06M D02G D07B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP 2004 211261 A (SUMITOMO DENKO STEEL WIRE KK) 29 juillet 2004 (2004-07-29) abrégé -----	1-16
A	EP 1 371 680 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 17 décembre 2003 (2003-12-17) alinéa [0046] -----	1-16
A	WO 2007/137378 A2 (SABIC INNOVATIVE PLASTICS SOUT [BR]; UNICAMP [BR]; DE PAOLI MARCO AURE) 6 décembre 2007 (2007-12-06) page 4, ligne 14 - page 5, ligne 24 -----	1-16



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 avril 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/04/2013

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kopp, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/051843

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2004211261	A 29-07-2004	JP 3786645 B2 JP 2004211261 A	14-06-2006 29-07-2004
EP 1371680	A1 17-12-2003	BR 0301671 A DE 60305789 T2 EP 1371680 A1 JP 4309705 B2 JP 2004044075 A US 2003232915 A1	24-08-2004 14-06-2007 17-12-2003 05-08-2009 12-02-2004 18-12-2003
WO 2007137378	A2 06-12-2007	BR PI0602097 A CN 101563403 A EP 2021403 A2 JP 2009537671 A KR 20090073056 A US 2009234047 A1 US 2012053268 A1 WO 2007137378 A2	15-01-2008 21-10-2009 11-02-2009 29-10-2009 02-07-2009 17-09-2009 01-03-2012 06-12-2007