(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
20 décembre 2018 (20.12.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/229417 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09J 179/02 (2006.01) *C08G 73/06* (2006.01)
C09J 179/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C09J 161/34 (2006.01) *C09J 171/08* (2006.01)
C08G 14/06 (2006.01) *B60C 9/00* (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/051369

(22) Date de dépôt international :
12 juin 2018 (12.06.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1755353 14 juin 2017 (14.06.2017) FR

(71) Déposant : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR] ; 23 place des Carmes-Déchaux, 63000 Clermont-Ferrand (FR).

(72) Inventeurs : **FEDURCO, Milan** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **RIBEZZO, Marco** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume** ; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux Service juridique - PI CBS/CORP/J/PI, F35 - Site de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 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, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) **Title:** METAL OR METAL-PLATED REINFORCEMENT WITH SULPHUR POLYBENZOXAZINE-COATED SURFACE

(54) **Titre :** RENFORT METALLIQUE OU METALLISE DONT LA SURFACE EST REVETUE D'UNE POLYBENZOXAZINE SULFUREE

(57) **Abstract:** Metal or metal-plated reinforcement, at least the surface of which is at least partly made of metal, at least the metal portion being coated with a sulphur polybenzoxazine, the recurring units of which comprise at least one unit corresponding to the formulas (I) or (II): (I) (II) wherein the two oxazine rings are connected to one another by means of a central aromatic group, the benzene ring of which carries one, two, three or four groups of formula –S x –R wherein "x" is an integer between 1 and 8 and R is hydrogen or a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and optionally a heteroatom selected from O, S, N and P. The use of such a reinforcement for the reinforcement of a rubber article, in particular a tyre for a motor vehicle. SR O N O N x SR OH N * OH

(57) **Abrégé :** -31- 2017PAT00233WO Société dite: COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Titre: RENFORT MÉTALLIQUE OU MÉTALLISÉ DONT LA SURFACE EST REVÊTUE D'UNE POLYBENZOXAZINE SULFURÉE ABRÉGÉ Renfort métallique ou métallisé, dont au moins la surface est au moins en partie métallique, au moins ladite partie métallique étant revêtue d'unepolybenzoxazine sulfurée dont lesunités récurrentes comportent au moinsun motif répondant aux formules (I) ou (II): (I) (II) dans lesquelles les deux cycles oxazine sont reliés entre eux par un groupe aromatique central dont le cycle benzénique estporteur de un, deux, trois ou quatre groupements de formule –S x –R dans laquelle «x» est un entier de 1 à 8 et R représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comportant 1 à 10 atomes de carboneet optionnellementunhétéroatome choisi parmi O, S, N et P. Utilisation d'un tel renfort pour le renforcement d'un article en caoutchouc, en particulier un bandage pour véhicule automobile. SR O N O N x SR OH N * OH

WO 2018/229417 A1

RENFORT MÉTALLIQUE OU MÉTALLISÉ DONT LA SURFACE EST REVÊTUE D'UNE POLYBENZOXAZINE SULFURÉE

1. DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative aux résines thermodurcissables, utilisables notamment dans les systèmes adhésifs destinés en particulier au collage de métal à du caoutchouc.

Elle est plus particulièrement relative aux renforts métalliques ou métallisés revêtus de polymères utilisables comme couches adhésives dans des composites métal / caoutchouc destinés à la fabrication d'articles en caoutchouc tels que des bandages, pneumatiques ou non pneumatiques, pour véhicules automobiles.

2. ETAT DE LA TECHNIQUE

Les composites métal / caoutchouc, en particulier pour bandages pour véhicules automobiles, sont bien connus. Ils sont le plus souvent constitués d'une matrice en caoutchouc insaturé généralement diénique, réticulable au soufre, comportant des éléments de renforcement (ou « renforts ») métalliques tels que des fils, films, rubans ou câbles en acier au carbone.

Soumis à des contraintes très importantes lors du roulage des bandages, notamment à des compressions, flexions ou variations de courbure répétées, ces composites doivent de manière connue satisfaire à un grand nombre de critères techniques, parfois contradictoires, tels qu'uniformité, flexibilité, endurance en flexion et en compression, résistance à la traction, à l'usure et à la corrosion, et maintenir ces performances à un niveau très élevé aussi longtemps que possible.

On comprend aisément que l'interphase adhésive entre caoutchouc et renforts joue un rôle prépondérant dans la pérennité de ces performances. Le procédé traditionnel pour relier les compositions de caoutchouc à de l'acier au carbone consiste à revêtir la surface de l'acier avec du laiton (alliage cuivre-zinc), la liaison entre l'acier et la matrice de caoutchouc étant assurée par sulfuration du laiton lors de la vulcanisation ou cuisson du caoutchouc. Pour améliorer l'adhésion, on utilise en outre généralement, dans ces compositions de caoutchouc, des sels organiques ou des complexes de métal tels que des sels de cobalt, en tant qu'additifs promoteurs d'adhésion.

Or, on sait que l'adhésion entre l'acier au carbone et la matrice de caoutchouc est susceptible de s'affaiblir au cours du temps, du fait de l'évolution progressive des sulfures formés sous

l'effet des différentes sollicitations rencontrées, notamment mécaniques et/ou thermiques, le processus de dégradation ci-dessus pouvant être accéléré en présence d'humidité. D'autre part, l'utilisation de sels de cobalt rend les compositions de caoutchouc plus sensibles à l'oxydation et au vieillissement, et en augmente significativement le coût, sans compter qu'il est souhaitable de supprimer à terme l'emploi de tels sels de cobalt dans les compositions de caoutchouc, en raison de l'évolution récente de la réglementation européenne sur ce type de sels métalliques.

Pour toutes les raisons exposées ci-dessus, les fabricants de composites métal / caoutchouc, en particulier les manufacturiers de bandages pour véhicules automobiles, sont à la recherche de solutions adhésives nouvelles pour faire coller les renforts métalliques aux compositions de caoutchouc, tout en palliant, au moins en partie, les inconvénients précités.

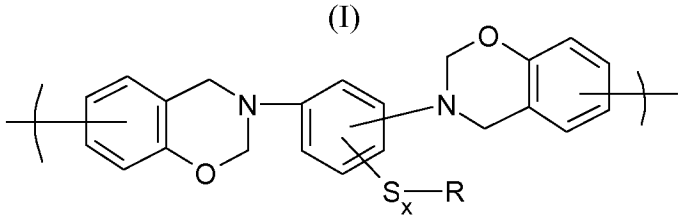
C'est ainsi que les demandes WO 2014/063963, WO 2014/063968, WO 2014/173838, WO 2014/173839 récemment publiées, déposées par les Demanderesses, ont décrit des polymères nouveaux à unités urée, uréthane ou thiourée, ainsi que leurs monomères de départ, qui répondent aux objectifs ci-dessus. Utilisés notamment comme primaire d'adhésion sur métal dans des composites métal / caoutchouc, ces polymères permettent très avantageusement de coller le métal aux matrices de caoutchouc en utilisant ensuite de simples colles textiles telles que des colles « RFL » (résorcinol-formaldéhyde-latex) ou autres compositions adhésives équivalentes, ou encore directement (c'est-à-dire sans emploi de telles colles) à ces matrices de caoutchouc lorsque ces dernières contiennent par exemple des élastomères insaturés fonctionnalisés appropriés tels que des élastomères époxydés. Ainsi peuvent être supprimés notamment les sels de cobalt (ou autres sels métalliques) dans les compositions de caoutchouc destinées à être reliées à des renforts métalliques laitonnés.

Poursuivant leurs recherches, les Demanderesses ont trouvé un polymère nouveau, du type thermodurcissable, qui à température ambiante présente les mêmes performances adhésives, vis-à-vis du métal et du caoutchouc, que les polymères précités mais qui présente une fois thermodurci (réticulé) une stabilité thermique et chimique encore améliorée. En outre, sa microstructure spécifique permet très avantageusement d'ajuster la flexibilité de la molécule selon les applications particulières visées.

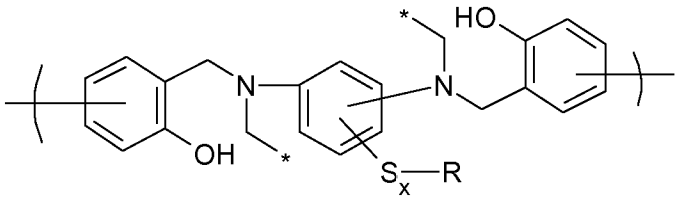
3. BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ainsi, la présente invention concerne un renfort métallique ou métallisé, dont au moins la surface est au moins en partie métallique, au moins ladite partie métallique étant revêtue d'une polybenzoxazine comportant au moins des unités récurrentes comportant au moins un motif répondant aux formules (I) ou (II) :

(I)



(II)



dans lesquelles les deux cycles oxazine sont reliés entre eux par un groupe aromatique central dont le cycle benzénique est porteur de un, deux, trois ou quatre groupements de formule $-S_x-R$ dans laquelle « x » est un entier de 1 à 8 et R représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comportant 1 à 10 atomes de carbone et optionnellement un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P.

L'invention concerne en particulier un tel renfort sous forme d'un fil, film, ruban ou câble dont au moins une partie de la surface est en acier, en particulier en acier au carbone, ledit acier pouvant être un acier clair, c'est-à-dire non revêtu, ou encore être revêtu d'au moins un second métal dit métal de surface, ce dernier étant préférentiellement choisi dans le groupe constitué par aluminium, cuivre, zinc et les alliages d'au moins un de ces métaux avec au moins un autre métal.

Grâce à la polybenzoxazine ci-dessus, le renfort de l'invention est apte à coller à des matrices de polymères éthyléniquement insaturés tels que du caoutchouc, ceci notamment sans que soit nécessaire l'emploi de sels de cobalt dans ces matrices de polymère.

L'invention concerne également l'utilisation d'un tel renfort pour le renforcement d'un article en caoutchouc, en particulier un bandage, pneumatique ou non pneumatique, pour véhicule automobile.

L'invention concerne également tout article en en caoutchouc, à l'état cru (non réticulé) ou cuit (à l'état réticulé), en particulier tout bandage, pneumatique ou non pneumatique, pour véhicule automobile, qui est renforcé par au moins un tel renfort.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description détaillée et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures 1 à 12 qui représentent ou schématisent :

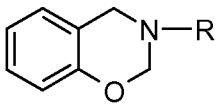
- le principe général de synthèse d'un composé benzoxazine à partir de trois composés, phénol, formaldéhyde et amine (R résidu de l'amine) (Fig. 1a) ;
- le mécanisme d'ouverture, par apport thermique, du cycle oxazine (« *ring-opening* ») d'un tel composé benzoxazine (Fig. 1b) ;
- un schéma de synthèse général, à partir d'un phénol spécifique (le symbole « G » sera décrit en détail ultérieurement), de paraformaldéhyde et d'une diamine aromatique sulfurée spécifique, d'une benzoxazine de formule (A-0) (Monomère noté « M-0 ») utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine sulfurée convenant au renfort de l'invention (Fig. 2) ;
- un schéma de synthèse possible, à partir d'un phénol halogéné (le symbole « Hal » représentant un halogène), de p-formaldéhyde et de la diamine aromatique sulfurée spécifique précédente, d'une benzoxazine halogénée particulière de formule (A-1) (Monomère noté M-1) utilisable pour la synthèse d'une autre polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention (Fig. 3) ;
- un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un autre phénol spécifique (le symbole « A » sera décrit en détail ultérieurement), de p-formaldéhyde et de la diamine aromatique sulfurée spécifique précédente, d'une autre benzoxazine de formule (A-2) (Monomère noté M-2) utilisable pour la synthèse d'une autre polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention (Fig. 4) ;
- un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un phénol halogéné, de p-formaldéhyde et d'un exemple particulier de diamine aromatique sulfurée, d'un autre exemple de benzoxazine halogénée particulière de formule (A-3) (Monomère noté M-3) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention (Fig. 5) ;
- un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un autre phénol spécifique, de p-formaldéhyde et de l'exemple particulier de diamine aromatique sulfurée précédente, d'un autre exemple de benzoxazine de formule (A-4) (Monomère noté M-4) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention (Fig. 6) ;
- un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un exemple particulier de phénol (Composé 1 ; méthoxyphénol porteur d'une insaturation éthylénique), de p-formaldéhyde (Composé 2) et de l'exemple particulier (Composé 3) de diamine aromatique disulfurée précédente, d'un autre exemple de benzoxazine de formule (A-5) (Monomère noté M-5) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine sulfurée convenant au renfort de l'invention (Fig. 7) ;
- un schéma de synthèse général d'un exemple de polybenzoxazine sulfurée (Polymère noté P-1) convenant au renfort de l'invention, à partir de la benzoxazine halogénée de formule (A-6) (Monomère M-6) précédente et d'un autre monomère de formule

générique (B) (Monomère noté « N ») du type diol ou thiol aromatique ; ainsi que cet exemple de polybenzoxazine sulfurée (Polymère noté ici P-1') selon l'invention une fois ses cycles oxazine ouverts après traitement thermique du Polymère P-1 (Fig. 8) ;

- un schéma de synthèse d'une autre polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention (Polymère P-2'), avec ses cycles oxazine ouverts, obtenu par homopolymérisation de la benzoxazine halogénée particulière de formule (A-5) (Monomère M-5) précédente (Fig. 9) ;
- un exemple de synthèse, à partir de phénol bromé (composé 4), p-formaldéhyde (composé 2) et d'une diamine aromatique disulfurée spécifique (composé 3), d'une benzoxazine bromée particulière de formule (A-7) (Monomère noté M-7) utilisable pour la synthèse de polybenzoxazines (Polymère P-3 et P-3' de la figure 11) convenant au renfort de l'invention (Fig. 10) ;
- enfin, un exemple de synthèse d'une polybenzoxazine sulfurée (Polymère P-3) convenant au renfort de l'invention, à partir de la benzoxazine halogénée particulière de formule (A-7) (Monomère M-7) précédente et d'un autre monomère particulier de formule (B-1) (Monomère N-1) du type diol aromatique soufré (porteur d'une fonction thioéther), ainsi que la structure de ce polymère une fois ses cycles oxazine ouverts (Polymère noté P-3') (Fig. 11) ;
- en coupe radiale, un exemple de bandage selon l'invention, incorporant un renfort conforme à l'invention (Fig. 12).

4. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

On rappellera tout d'abord que les benzoxazines sont des composés de formule générale :



La figure 1a annexée rappelle le principe général de synthèse d'une benzoxazine, ici à partir (réaction de condensation) d'une molécule de phénol, de deux molécules de formaldéhyde et d'une amine (R désignant le résidu de l'amine), avec élimination de deux molécules d'eau.

La figure 1b rappelle quant à elle le mécanisme d'ouverture (« *ring-opening* ») du cycle oxazine d'un tel composé lors d'un apport thermique (représenté par le symbole Δ).

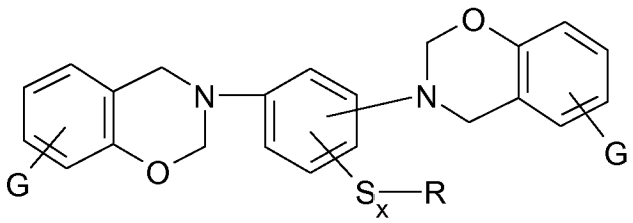
De nombreux composés ou monomères benzoxazines peuvent être ainsi synthétisés en utilisant divers phénols et amines selon leurs types de substituants. Ces groupes substituants peuvent fournir ensuite des sites polymérisables et permettre la synthèse de divers polymères benzoxazine (ou polybenzoxazines).

Benzoxazines et polybenzoxazines qui en sont issues sont des produits aujourd'hui bien connus de l'homme du métier ; pour ne citer que quelques exemples de publication, on peut mentionner les articles *« Polybenzoxazines – New high performance thermosetting resins : synthesis and properties »* ; N.N. Ghosh *et al.*, Prog. Polym. Sci. 32 (2007), 1344-1391, ou « *Recent Advancement on Polybenzoxazine – A newly Developed High Performance Thermoset* », Y. Yaggi *et al.*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. : Vol. 47 (2009), 5565-5576, ainsi que par exemple les brevets ou demandes de brevet US 5 543 516, WO 2013/148408.

Comme expliqué en détail dans les documents ci-dessus, les polybenzoxazines ont la capacité remarquable, à haute température (par exemple, typiquement supérieure à 150°C voire à 200°C selon leur microstructure particulière), d'ouvrir leurs cycles oxazine et de conduire ainsi à des structures de résines polyphénoliques thermodurcissables.

La polybenzoxazine spécifique convenant au renfort de l'invention dérive d'une benzoxazine (dénommée « Monomère M » dans la présente demande) du type sulfurée qui répond à la formule générique (A) qui suit :

(A)



,

formule dans laquelle chaque noyau benzénique des deux cycles oxazine est porteur d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) radical G ; la benzoxazine elle-même porte donc au moins deux radicaux G.

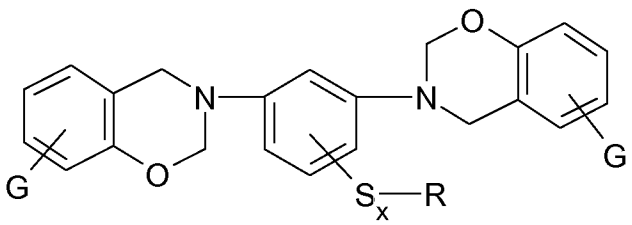
Les (au moins) deux radicaux G, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe constitué par :

- les halogènes ;
- les groupements $-OR_1$, $-SR_1$, $-NR_2R_3$; R_1, R_2 et R_3, identiques ou différents, représentant un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ; et
- les groupements hydrocarbonés aliphatiques comportant 1 à 8 atomes de carbone, ou cycloaliphatiques comportant 3 à 8 atomes de carbone, ou aromatiques comportant 6 à 12 atomes de carbone, ces groupements hydrocarbonés, éthyléniquement saturés ou insaturés, comportant en outre optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P.

Dans cette formule (A), comme précédemment décrit pour les formules (I) et (II) du polymère convenant au renfort de l'invention, les deux cycles oxazine sont reliés entre eux par un groupe aromatique central dont le cycle ou noyau benzénique (dit aussi cycle ou noyau benzénique central) est porteur de un, deux, trois ou quatre groupements de formule $-S_x-R$ dans laquelle « x » est un entier de 1 à 8 et R représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comportant 1 à 10 atomes de carbone et optionnellement un hétéroatome choisi parmi O (oxygène), S (soufre), N (azote) et P (phosphore).

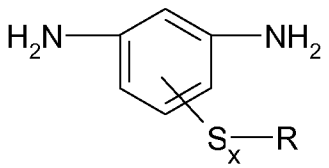
De même, on peut noter dans cette formule (A) que les deux atomes d'azote des cycles oxazine sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position quelconque (c'est-à-dire ortho, méta ou para) sur le noyau benzénique central. Toutefois, de préférence, ces deux atomes d'azote sont en position méta l'un par rapport à l'autre ; en d'autres termes, la benzoxazine (Monomère dans ce cas noté M-0) de départ de laquelle dérive la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention répond alors préférentiellement à la formule générique (A-0) qui suit :

(A-0)



.

La figure 2 annexée donne le schéma de synthèse général de cette benzoxazine de formule (A-0), sous apport thermique et avec élimination d'eau, à partir d'un phénol spécifique porteur d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) radical G, de paraformaldéhyde et enfin d'une diamine aromatique sulfurée spécifique de formule :



,

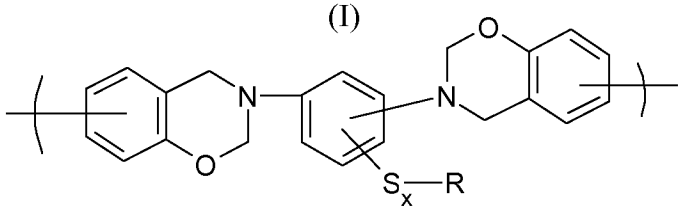
formule dans laquelle, bien entendu, le noyau benzénique est porteur de un, deux, trois ou quatre groupements de formule $-S_x-R$ tels que définis précédemment, et pourrait être porteur d'éventuels autres substituants (à titre d'exemple un groupe méthyle ou éthyle).

Dans cette benzoxazine de formule (A) ou (A-0), comme pour les formules (I) et (II) du polymère convenant au renfort de l'invention, le noyau benzénique central est

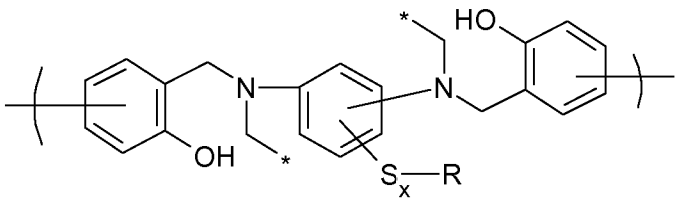
préférentiellement porteur de deux groupements de formule $-S_x-R$, ces deux groupements étant plus préférentiellement en position méta l'un par rapport à l'autre sur le noyau benzénique. Selon un autre mode de réalisation préférentiel, « x » est compris dans un domaine de 1 à 4, plus préférentiellement égal à 1 ou 2. R est préférentiellement un alkyle ayant plus préférentiellement 1 à 5 atomes de carbone, encore plus préférentiellement un méthyle ou un éthyle, en particulier un méthyle.

La polybenzoxazine (Polymère « P ») convenant au renfort de l'invention, dérivant de la benzoxazine de formule (A) précédemment décrite a donc pour caractéristique essentielle de comporter des unités structurelles récurrentes comportant au moins un motif répondant aux formule (I) (avant ouverture des cycles oxazine) ou formule (II) (après ouverture des cycles) ci-dessous :

(I)



(II)



Par polymère doit être entendu dans la présente demande tout homopolymère ou copolymère, notamment copolymère à blocs, avec des unités structurelles récurrentes comportant au moins un motif de formule (I) ou (II) ci-dessus ; le polymère peut bien entendu comporter à la fois des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

Dans la formule (II) ci-dessus, l'homme du métier comprendra immédiatement que les deux symboles « * » (identiques ou différents) représentent un rattachement quelconque du motif à un atome de carbone ou à un hétéroatome (choisi de préférence parmi O, S, N et P), rattachement ou liaison résultant de l'ouverture des cycles oxazine lors d'un apport thermique (Δ) suffisant.

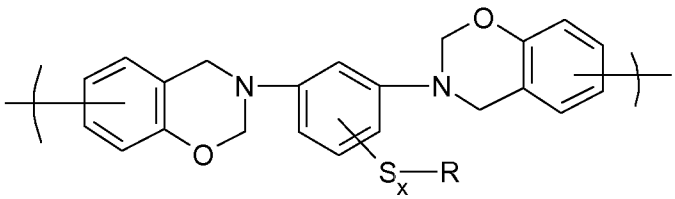
En outre, dans les formules (I) et (II) ci-dessus, comme pour le monomère de formule (A), un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'au moins un ou de chaque noyau benzénique des deux cycles oxazine, ainsi que ceux du cycle benzénique central, pourraient optionnellement être

également substitués par divers substituants (à titre d'exemple un groupe méthyle ou éthyle), notamment par des groupes fonctionnels (à titre d'exemple un groupe vinyle) susceptibles de favoriser l'adhésion du polymère au métal et/ou au caoutchouc.

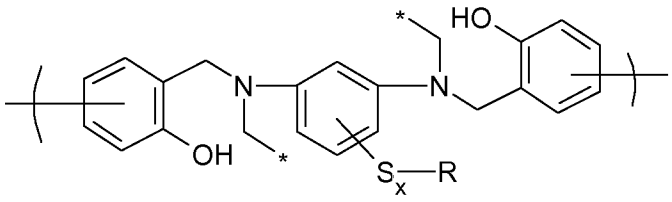
De même, comme pour le monomère de formule (A) précédente, on peut noter dans ces formules (I) et (II) que les deux atomes d'azote des cycles oxazine sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position quelconque (c'est-à-dire ortho, méta ou para) sur le noyau benzénique central qui les sépare.

Toutefois, de préférence, ces deux atomes d'azote sont en position méta l'un par rapport à l'autre sur le noyau benzénique central ; en d'autres termes, la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention comporte alors au moins des unités structurelles récurrentes comportant (au moins) un motif répondant aux formule (I-bis) (avant ouverture des cycles oxazine) ou formule (II-bis) (après ouverture des cycles) ci-après :

(I-bis)



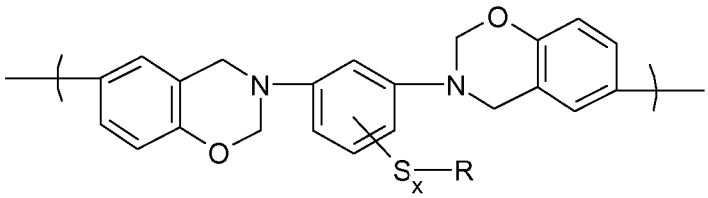
(II-bis)



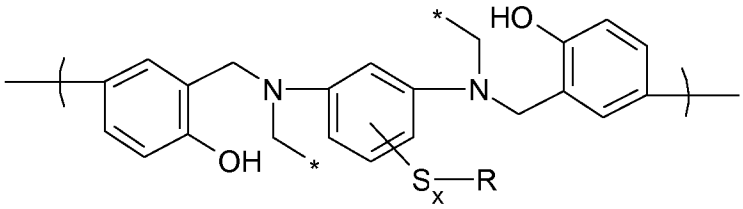
Dans les formules (A) ou (A-0) précédente, de préférence, chaque noyau benzénique des deux cycles oxazine est porteur d'un seul radical G ou au maximum de deux, plus préférentiellement d'un et d'un seul radical G.

Ce dernier (radical G) est encore plus préférentiellement situé en position para de l'oxygène du cycle oxazine. Dans un tel cas, on comprendra que la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention a donc pour caractéristique essentielle de comporter au moins des unités structurelles récurrentes comportent (au moins) un motif répondant aux formule (I-a) (avant ouverture des cycles oxazine) ou formule (II-a) (après ouverture des cycles) ci-dessous :

(I-a)

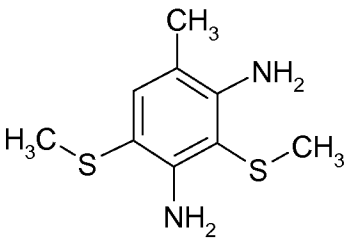


(II-a)

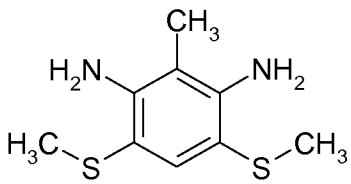


Encore plus préférentiellement, « x » est égal à 1 et R représente un méthyle.

Ainsi, à titre d'exemples de diamines aromatiques sulfurées convenant pour la synthèse d'une benzoxazine de formule (A) ou (A-0) dans laquelle, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, « x » est égal à 1 et R représente un méthyle, on citera en particulier les composés 3,5-bis(méthylthio)-2,4-toluènediamine, 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine et leurs mélanges, répondant respectivement aux formules (a) et (b) ci-dessous :



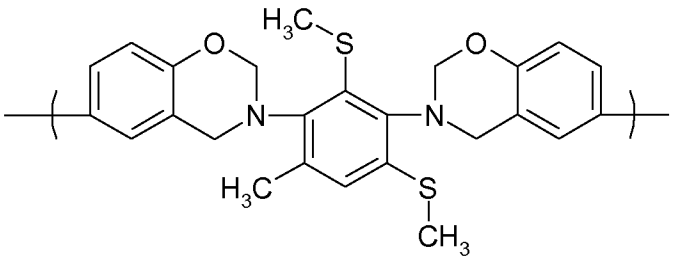
(a)



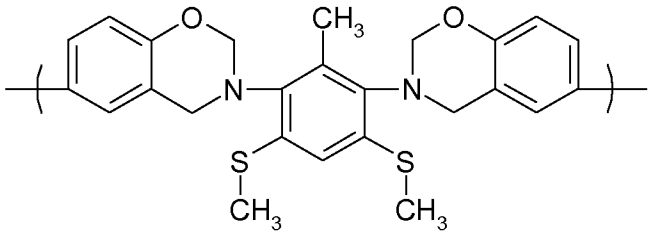
(b)

En d'autres termes, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, si la benzoxazine de formule (A-0) est issue d'au moins un des deux isomères ci-dessus ou de leurs mélanges, alors la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention comporte des unités récurrentes comportent au moins un motif répondant aux formules (I-a-1) ou (I-b-1) (avant ouverture des cycles oxazine), (II-a-1) ou (II-b-1) (après ouverture des cycles) ci-dessous :

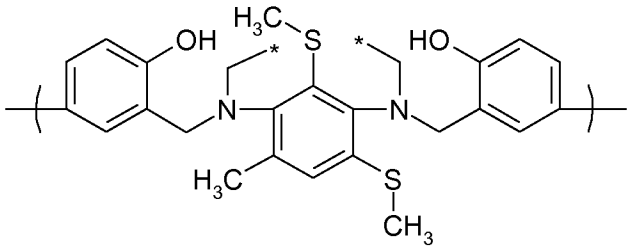
(I-a-1)



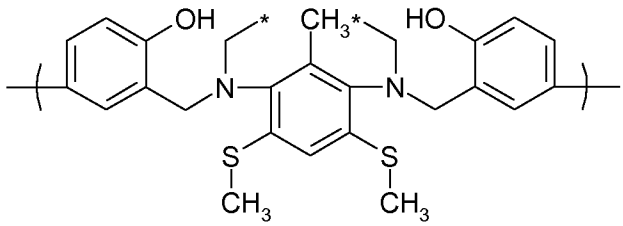
(I-b-1)



(II-a-1)



(II-b-1)



Selon un mode de réalisation préférentiel, les (au moins deux) radicaux G, identiques ou différents, représentent un halogène tel que brome, chlore, fluor ou iode.

La figure 3 annexée donne un schéma de synthèse général, sous apport thermique et avec élimination d'eau, à partir d'un phénol halogéné porteur d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) halogène (représenté par le symbole « Hal »), p-formaldéhyde et de la diamine aromatique sulfurée spécifique de la figure 2 précédente, d'une benzoxazine halogénée particulière de formule (A-1) (Monomère noté M-1) utilisable pour la synthèse d'une

polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention. Cet halogène (Hal) est plus préférentiellement le brome ou le chlore, encore plus préférentiellement le brome ; ce dernier étant plus préférentiellement encore situé en position para de l'oxygène de chaque cycle oxazine.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les (au moins deux) radicaux G, identiques ou différents, représentent un groupement choisi parmi $-OR_1$, $-SR_1$, $-NR_2R_3$; R_1, R_2 et R_3, identiques ou différents, représentant un alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, les (au moins deux) radicaux G, identiques ou différents, représentent un groupement hydrocarboné (représenté par le symbole « A ») aliphatique comportant 1 à 8 atomes de carbone, ou cycloaliphatique comportant 3 à 8 atomes de carbone, ou aromatique comportant 6 à 12 atomes de carbone, ce groupement « A » hydrocarboné, éthyléniquement saturé ou insaturé, pouvant comportant optionnellement un (au moins un) hétéroatome choisi parmi O, S, N et P.

La figure 4 annexée donne un schéma de synthèse général, sous apport thermique et avec élimination d'eau, à partir d'un phénol halogéné porteur d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) tel groupement « A », de paraformaldéhyde et de la diamine aromatique sulfurée spécifique des figures 2 et 3 précédentes, d'une benzoxazine particulière de formule (A-2) (Monomère noté M-2) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention.

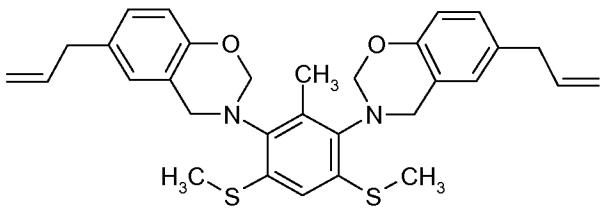
La figure 5 donne un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un phénol halogéné, de paraformaldéhyde et d'un exemple spécifique de diamine aromatique disulfurée, à savoir la 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine de formule (b) précédente, d'un autre exemple de benzoxazine halogénée particulière de formule (A-3) (Monomère noté M-3) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention.

La figure 6 donne un autre schéma de synthèse possible, à partir d'un autre phénol (le symbole « A » a été décrit précédemment), de paraformaldéhyde et de la 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine de formule (b) précédente, d'un autre exemple de benzoxazine de formule (A-4) (Monomère noté M-4) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention.

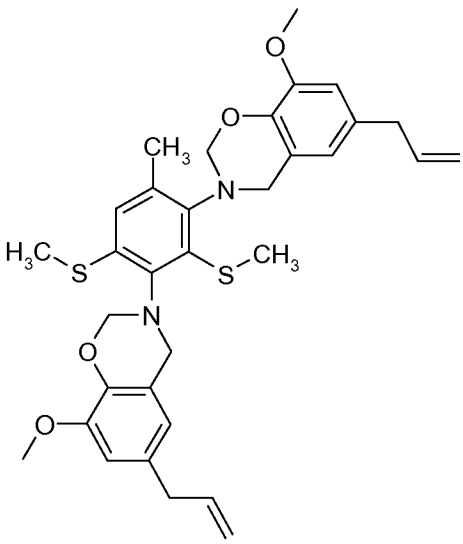
Selon un mode de réalisation préférentiel, les (au moins deux) groupements « A », identiques ou différents, représentent un groupement hydrocarboné aliphatique, éthyléniquement saturé ou insaturé, comportant 1 à 6, en particulier 1 à 4 atomes de carbone, pouvant comporter optionnellement au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) hétéroatome choisi parmi O, S, N et P.

Ainsi, selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, le polymère convenant au renfort de l'invention dérive d'une benzoxazine disulfurée qui répond au moins en partie à l'une des deux formules (A-5) et (A-5bis) (Monomères respectivement notés M-5 et M-5bis) ci-dessous :

(A-5)



(A-5bis)



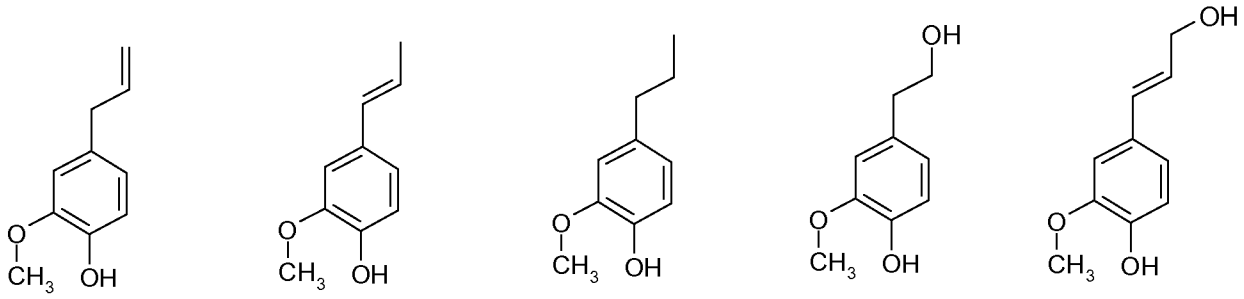
La figure 7 est un cas particulier de la figure 6, qui décrit un autre schéma de synthèse, à partir cette fois d'un exemple particulier d'un phénol (Composé 1) répondant à une telle définition préférentielle ((ici, phénol porteur d'une insaturation éthylénique et d'un groupe méthoxyle), de paraformaldéhyde (Composé 2)et de l'exemple particulier de diamine aromatique disulfurée précédente (Composé 3), d'un autre exemple de benzoxazine de formule (A-5) (Monomère noté M-5) utilisable pour la synthèse d'une polybenzoxazine sulfurée convenant au renfort de l'invention.

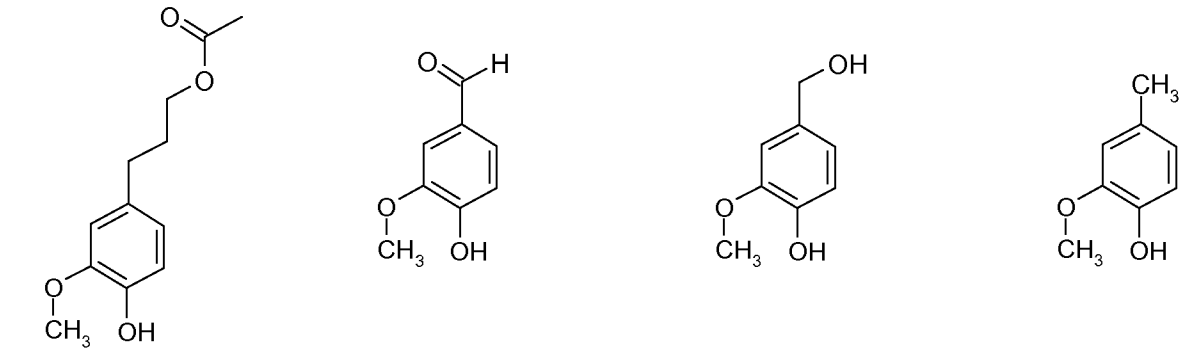
L'homme du métier saura bien entendu adapter largement la formule spécifique (A) ou (A-0) de la benzoxazine servant de monomère de départ pour la synthèse de la polybenzoxazine du renfort de l'invention, en faisant varier notamment les formules du phénol (porteur du radical ou des radicaux G) et de la diamine sulfurée (porteur du ou des groupements de formule $-S_x-R$).

A titre d'exemples de diamines aromatiques sulfurées préférentielles, ont déjà été cités notamment les composés 3,5-bis(méthylthio)-2,4-toluènediamine, 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine et leurs mélanges.

A titre d'exemples de composés phénols (ici, par exemple méthoxyphénols) porteurs de groupements « A » du type hydrocarbonés aliphatiques, éthyléniquement saturés ou insaturés, comportant 1 à 6, en particulier 1 à 4 atomes de carbone, pouvant comporter

optionnellement au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) hétéroatome choisi parmi O, S, N et P, peuvent être cités par exemple les composés suivants :

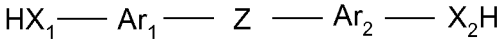




Selon un mode de réalisation préférentiel, le polymère polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention est susceptible d'être obtenu par polycondensation d'une benzoxazine de formule (A) ou (A-0) telle qu'elle a été décrite en détail précédemment, à titre de premier monomère, et, à titre de deuxième monomère, d'un composé diol ou thiol aromatique.

Ce composé diol ou thiol aromatique répond plus préférentiellement à la formule (B):

(B)

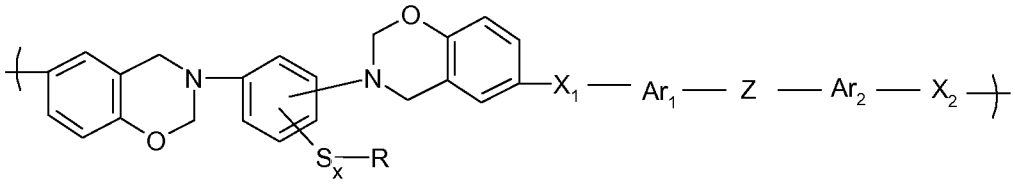


dans laquelle :

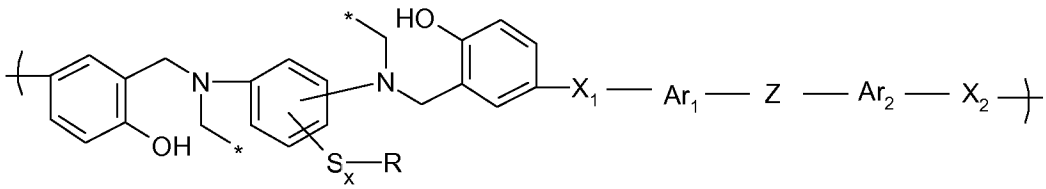
- X_1 et X_2, identiques ou différents, représentent O ou S ;
- Ar_1 et Ar_2, identiques ou différents, représentent un groupe aromatique, de préférence phénylène ;
- Z représente O ou $(S)_n$, le symbole « n » représentant un nombre entier égal ou supérieur à 1.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention se caractérise par des unités récurrentes comportant au moins un motif répondant aux formules particulières (I-1) (avant ouverture des cycles oxazine) ou (II-1) (après ouverture des cycles) :

(I-1)



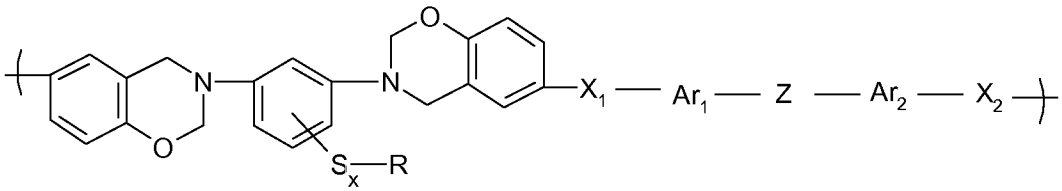
(II-1)



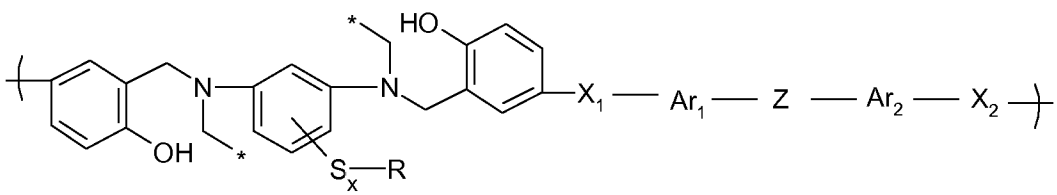
Ici encore, on note bien entendu que, dans les formules ci-dessus, les deux atomes d'azote des cycles oxazine sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position quelconque (c'est-à-dire ortho, méta ou para) sur le noyau benzénique central qui les sépare.

Toutefois, plus préférentiellement encore, dans les formules (I-1) et (II-1) ci-dessus, ces deux atomes d'azote sont en position méta l'un par rapport à l'autre sur le noyau benzénique central qui les sépare. En d'autres termes, la polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention comporte alors des unités structurelles récurrentes comportant (au moins) un motif répondant aux formule (I-1bis) (avant ouverture des cycles oxazine) ou formule (II-1bis) (après ouverture des cycles) ci-après :

(I-1bis)



(II-1bis)



Dans les formules (I-1), (II-1), (I-1bis), (II-1bis) ci-dessus, un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'au moins un ou de chaque noyau aromatique Ar_1 et Ar_2 pourraient être substitués par divers substituants, identiques ou différents, par exemple par des groupes fonctionnels susceptibles de favoriser l'adhésion du polymère au métal et/ou au caoutchouc.

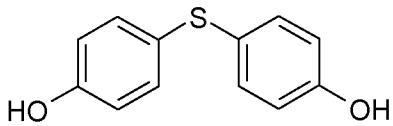
La figure 8 décrit un schéma de synthèse général d'une polybenzoxazine sulfurée (Polymère noté P-1) convenant au renfort de l'invention, de formule (I-1bis) ci-dessus, à partir de la benzoxazine halogénée de formule (A-6) (Monomère M-6) précédente et d'un autre monomère de formule générique (B) (Monomère noté « N ») du type diol ou thiol aromatique ; ainsi que cet exemple de polybenzoxazine sulfurée (Polymère noté ici P-1' de formule II-1bis) une fois ses cycles oxazine ouverts après traitement thermique du Polymère P-1.

Dans les formules générales (I-1), (II-1), (I-1bis) ou (II-1bis) ci-dessus, on a préférentiellement au moins une des caractéristiques suivantes qui est vérifiée :

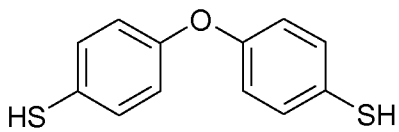
- Ar_1 et Ar_2 représentent chacun un groupe phénylène non substitué ;
- X_1 et X_2 représentent chacun soit un atome de soufre, soit un atome d'oxygène ;
- Z représente O ou S (soit « n » égal à 1), plus préférentiellement S.

Plus préférentiellement, c'est l'ensemble des caractéristiques préférentielles ci-dessus qui est vérifié simultanément.

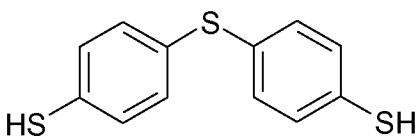
A titre d'exemples préférentiels, le composé de formule (B) précédente répond à au moins une des formules particulières (B-1), (B-2) ou (B-3) ci-dessous :



(B-1)



(B-2)

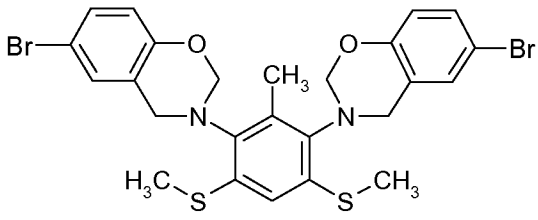


(B-3)

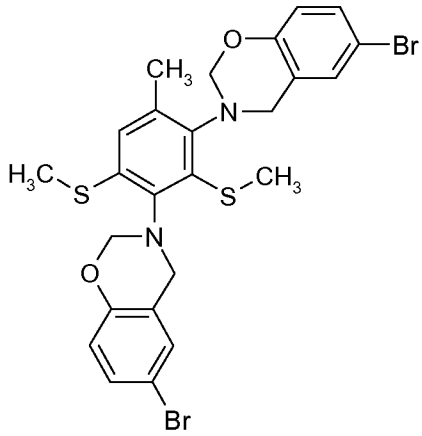
Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, le polymère polybenzoxazine convenant au renfort de l'invention peut être obtenu par homopolymérisation d'une benzoxazine de formule (A) ou (A-0) telle que décrite supra.

Ainsi, la figure 9 illustre un schéma de synthèse d'une autre polybenzoxazine (Polymère P-2' de formule II-2) convenant au renfort de l'invention, avec ses cycles oxazine ouverts, obtenue cette fois par simple homopolymérisation de la benzoxazine halogénée particulière de formule (A-5) (Monomère M-5) précédente.

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel, le polymère convenant au renfort de l'invention dérive d'une benzoxazine bromée polysulfurée qui répond au moins en partie à l'une des deux formules (A-7) et (A-7bis) (Monomères respectivement notés M-7 et M-7bis) ci-dessous :



(A-7)



(A-7bis)

La figure 10 donne précisément un exemple de synthèse, à partir de phénol bromé (composé 4), p-formaldéhyde (composé 2) et de la 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine (composé 3), de cette benzoxazine bromée polysulfurée de formule (A-7) (Monomère noté M-7) utilisable pour la synthèse de polybenzoxazines (Polymère P-3 et P-3' de la figure 11) convenant au renfort conforme à l'invention.

Dans cet exemple de la figure 10, comme pour les figures 7 à 9 précédentes, on note en particulier que, selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel déjà indiqué, chaque noyau benzénique des deux cycles oxazine de la benzoxazine de formule (A) est porteur d'un et un seul halogène (Hal), plus préférentiellement du brome, situé en position para de l'oxygène du cycle oxazine.

Enfin, la figure 11 décrit la synthèse d'une polybenzoxazine sulfurée (Polymère P-3) convenant au renfort de l'invention, à partir de la benzoxazine halogénée particulière de

formule (A-7) (Monomère M-7) ci-dessus et d'un autre monomère particulier de formule (B-1) (Monomère N-1) du type diol aromatique soufré (porteur d'une fonction thioéther), ainsi que la structure de ce polymère une fois ses cycles oxazine ouverts (Polymère noté P-3').

Les synthèses des figures 10 et 11 seront décrites plus en détail dans les exemples de réalisation qui suivent.

Typiquement, la polybenzoxazine du renfort de l'invention peut comporter de dix à plusieurs centaines, préférentiellement de 50 à 300 unités structurelles à motifs de formule (I) et/ou (II), en particulier d'unités structurelles telles que représentées à titre d'exemples aux figures 8, 9 et 11.

La polybenzoxazine précédemment décrite est avantageusement utilisable, à titre de primaire d'adhésion ou comme couche adhésive unique, pour revêtir le renfort de l'invention et faire adhérer ce dernier à du caoutchouc.

Pour faire adhérer le caoutchouc à la couche de polybenzoxazine, on pourra aussi utiliser tout système adhésif connu, par exemple une colle textile conventionnelle du type RFL comportant au moins un élastomère diénique tel que du caoutchouc naturel, ou toute colle équivalente connue pour conférer une adhésion satisfaisante entre du caoutchouc et des polymères conventionnels tels que polyester ou en polyamide, comme par exemple les compositions adhésives décrites dans les demandes de brevet WO 2013/017421, WO 2013/017422, WO 2013/017423, WO 2015/007641, WO 2015/007642.

Avant l'encollage ci-dessus, il pourra être avantageux d'activer la surface de la couche de polybenzoxazine, par exemple par voie physique et/ou chimique, pour améliorer sa prise de colle et/ou son adhésion finale au caoutchouc. Un traitement physique pourra consister par exemple en un traitement par un rayonnement tel qu'un faisceau d'électrons, ou par plasma ; un traitement chimique pourra par exemple consister en un passage préalable dans un bain de résine époxy et/ou de composé isocyanate.

L'homme du métier comprendra aisément que la connexion entre le renfort de l'invention pourvu de sa couche de polybenzoxazine et la couche de caoutchouc avec laquelle il est au contact, sera assurée définitivement lors de la cuisson (réticulation) finale de l'article en caoutchouc concerné.

La polybenzoxazine précédemment décrite est destinée à tout type de renfort métallique, typiquement du type filiforme tel que par exemple un fil, un film (par convention, ayant une largeur supérieure à 5 cm), un ruban (par convention film plus étroit de largeur au plus égale

à 5 cm) ou un câble en acier, notamment en acier au carbone, destiné en particulier à renforcer une matrice de caoutchouc insaturé tel que du caoutchouc naturel.

L'acier, notamment acier au carbone, peut être un acier clair, c'est-à-dire non revêtu, ou bien revêtu au moins en partie d'au moins une couche (donc couche intermédiaire, disposée entre acier et couche polybenzoxazine) d'un second métal dit métal de surface, ce métal de surface étant préférentiellement choisi dans le groupe constitué par aluminium, cuivre, zinc et les alliages d'au moins un de ces métaux avec au moins un autre métal (appartenant à ce groupe ou pas). A titre d'exemple plus préférentiel, le métal de surface est du laiton.

L'acier au carbone est préférentiellement tel qu'utilisé habituellement dans les câbles type "S*teel cords*" pour bandages pour véhicules automobiles ; 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"*).

L'invention concerne également tout article en caoutchouc, à l'état cru (c'est-à-dire non réticulé) ou cuit (à l'état réticulé), en particulier tout bandage pneumatique ou non pneumatique pour véhicule automobile, comportant un renfort selon l'invention. Ce bandage de l'invention peut être destiné à tous types de véhicules automobiles, en particulier de véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd, Génie civil, autres véhicules utilitaires de transport ou de manutention.

A titre d'exemple, la figure 12 représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un bandage conforme à l'invention, par exemple pour véhicule automobile du type tourisme ou pour véhicule Poids-lourd.

Ce bandage 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 bandage 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9.

L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée par exemple d'au moins une nappe de caoutchouc renforcée par des renforts dits "radiaux", c'est-à-dire que ces renforts 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).

La ceinture 6 est par exemple constituée, également de manière connue en soi, par au moins deux nappes de caoutchouc dites "nappes de travail" ou "nappes de triangulation", superposées et croisées, renforcées de renforts métalliques disposés sensiblement parallèlement les uns par rapport aux autres et inclinés par rapport au plan circonférentiel médian, ces nappes de travail pouvant être associées ou non à d'autres nappes et/ou tissus de caoutchouc. Ces nappes de travail ont pour fonction première de donner au bandage pneumatique une rigidité de dérive élevée. La ceinture 6 peut comporter par exemple une nappe de caoutchouc dite "nappe de frettage" renforcée par des fils de renforcement dits "circonférentiels", c'est-à-dire que ces fils de renforcement sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent sensiblement circonférentiellement autour du bandage pneumatique de manière à former un angle préférentiellement compris dans un domaine de 0 à 10° avec le plan circonférentiel médian. Ces fils de renforcement circonférentiels ont pour fonction première, on le rappelle, de résister à la centrifugation du sommet à haute vitesse.

Le bandage 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique essentielle qu'au moins sa ceinture (6) et/ou son armature de carcasse (7) comporte un renfort conforme à l'invention. Selon un autre exemple de réalisation possible de l'invention, c'est la zone bourrelet qui peut être renforcée d'un tel renfort ; ce sont par exemple les tringles (5) qui pourraient être constituées, en tout ou partie, d'un tel renfort selon l'invention.

5. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

Les essais qui suivent décrivent tout d'abord la synthèse de deux exemples de composés benzoxazine (Monomères M-5 et M-7), puis celle d'une polybenzoxazine préférentielle (Polymère P-3) convenant aux renforts selon l'invention, à partir du Monomère M-7. Enfin, des tests d'adhésion sont conduits pour illustrer l'excellente performance adhésive des renforts conformes à l'invention.

5.1. Synthèse d'une benzoxazine sulfurée (Monomère M-5)

On dispose pour cette synthèse d'un ballon rond à trois cols de 100 ml, équipé d'un thermomètre, d'une entrée d'azote, d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant.

La synthèse est réalisée selon le mode opératoire schématisé à la figure 7, comme expliqué en détail ci-après, à partir de trois composés : un phénol spécifique porteur d'une insaturation éthylénique et d'un groupe méthoxyle (composé 1 ; « Eugenol », produit Aldrich E51791), paraformaldéhyde (composé 2 ; produit Aldrich 158127), et une diamine aromatique disulfurée (composé 3 ; 3,5-bis(méthylthio)2,6-toluènediamine), en présence de deux solvants (toluène et éthanol anhydres).

Le composé 3 a été isolé, par chromatographie sur gel silice, à partir du produit « Ethacure 300 » (fournisseur Albemarle, Belgique), disponible sous forme d'un liquide relativement visqueux, de couleur brunâtre ; il est constitué à environ 96% d'un mélange d'isomères 3,5-bis(méthylthio)-2,4-toluènediamine et de 3,5-bis(méthylthio)2,6-toluènediamine (rapport pondéral d'environ 4/1 d'après analyse chromatographique).

On verse dans le ballon le composé 1 (2 eq ; 4,93 g soit 30 mmol) puis de l'éthanol (51 ml). La présence d'éthanol est ici importante, empêchant la formation de produit intermédiaire du type triazine, instable. Sous agitation, on introduit ensuite le composé 3 (1 eq ; 3,215 g soit 15 mmol), le composé 2 (4 eq ; 1,80 g soit 60 mmol) et enfin le toluène (102 ml). Le milieu réactionnel est chauffé (environ 75°C) à reflux pendant 4 h puis, après distillation de l'éthanol, à environ 100°C pendant 16 h ; enfin, les solvants et résidus volatils sont distillés à 40°C (sous vide de 20 mbar) pour évaporation. Le produit final est ensuite lavé (100 ml méthanol) et séché.

Cette poudre est placée dans du méthanol (50 ml pour 4 g de poudre) et on chauffe à reflux (65°C) pendant 30 min. Puis on laisse la solution refroidir à température ambiante (environ 20°C) pour cristallisation du monomère. Le produit solide obtenu est isolé par filtration (filtre Büchner). On obtient ainsi, après un séchage à l'étuve sous vide à 50°C durant toute une nuit, une poudre dont le spectre RMN ^{1}H (500 MHz) (solvant THF-*d8*) a confirmé la structure chimique du Monomère M-5 ainsi synthétisé, avec les résultats suivants:

2.07 (s, 3H), 2.38 (s, 6H), 3.25 (t, 4H), 3.71 (s, 6H), 3.94-4.01 (t, 2H), 4.58-4.64 (dd, 2H), 4.81-4.86 (dd, 2H), 4.96-5.05 (m, 6H), 5.85-5.97 (m, 2H), 6.37-6.40 (d, 2H), 6.55 (s, 2H), 6.72 (s, 1H).

5.2. Synthèse d'une benzoxazine halogénée et sulfurée (Monomère M-7)

On dispose pour cette synthèse d'un ballon rond à trois cols de 100 ml, équipé d'un thermomètre, d'une entrée d'azote, d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant.

La synthèse est réalisée selon le mode opératoire schématisé à la figure 10, comme expliqué en détail ci-après, à partir de trois composés : un phénol halogéné (composé 4 ; 4-bromophénol ; produit Aldrich B75808), une p-formaldéhyde (composé 2 ; produit Aldrich 158127), et une diamine aromatique disulfurée (composé 3 ; 3,5-bis(méthylthio)-2,6-toluènediamine) en présence de deux solvants (toluène et éthanol anhydres).

Le composé 3 a été isolé, par chromatographie sur gel silice, à partir du produit « Ethacure 300 » (fournisseur Albemarle, Belgique), disponible sous forme d'un liquide relativement visqueux, de couleur brunâtre ; il est constitué à environ 96% d'un mélange d'isomères 3,5-bis(méthylthio)-2,4-toluènediamine et de 3,5-bis(méthylthio)2,6-toluènediamine (rapport pondéral d'environ 4/1 d'après analyse chromatographique).

On verse dans le ballon le composé 4 (2 eq ; 2,6 g soit 15 mmol) puis de l'éthanol (23 ml). La présence d'éthanol est ici importante, empêchant la formation de produit intermédiaire du type triazine, instable. Sous agitation, on introduit ensuite le composé 3 (1 eq ; 1,6 g soit 7,5 mmol), le composé 2 (4 eq ; 0,90 g soit 30 mmol) et enfin le toluène (46 ml). Le milieu réactionnel est chauffé (environ 75°C) à reflux pendant 16 h, puis les solvants et résidus volatils sont distillés à 110°C sous vide (1 mbar) pour évaporation.

Le produit final est ensuite placé dans du méthanol (50 ml pour 4,5 g de produit) et on chauffe à reflux (65°C) pendant 30 min. Puis on laisse la solution refroidir à température ambiante (environ 20°C) pour cristallisation du monomère. Le produit solide obtenu est isolé par filtration (filtre Büchner). On obtient ainsi une poudre jaune, après un séchage à l'étuve sous vide à 50°C, durant toute une nuit (rendement de réaction égal à environ 82%).

Les spectres RMN ^{1}H (500 MHz) du Monomère M-7 ainsi synthétisé, dissous dans un solvant deutéré, ont confirmé sa structure chimique, avec les résultats suivants :

- dans THF-*d8* :

2.06 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 4.03-4.14 (t, 2H), 4.59-4.63 (d, 2H), 4.87-4.91 (dd, 2H), 5.01-5.05 (dd, 2H), 6.71-6.74 (d, 2H), 6.81 (s, 1H), 7.15-7.21 (m, 4H) ;

- dans CD_2Cl_2 :

2.06 (s, 3H), 2.39(s, 6H), 4.03-4.14 (t, 2H), 4.53-4.58 (dd, 2H), 4.92-4.95 (dd, 2H), 5.00-5.04 (dd, 2H), 6.68 (s, 1H), 6.74-6.77(d, 2H), 7.14-7.15 (d, 2H), 7.21-7.24 (dd, 2H).

5.3. Synthèse d'une polybenzoxazine polysulfurée (Polymère P-3)

Cette synthèse est réalisée selon le mode opératoire schématisé à la figure 11, comme décrit en détail ci-après, à partir de deux monomères : la benzoxazine obtenue à l'étape précédente

(Monomère M-7) et le diol aromatique soufré de formule (B-1) (4,4'-thiodiphénol ; Monomère N-1) ; ceci en présence de carbonate de sodium (Na_2CO_3 ; produit Sigma Aldrich 13418), de solvants (anhydres) DMA (N,N-diméthylacétamide ; produit Sigma Aldrich 38839) et toluène (produit Acros Organics N°364411000). Les deux monomères (M-7 et N-1) sont préalablement séchés sous vide (10 mbar) à 60°C toute la nuit, de même pour le carbonate de sodium mais à une température de 150°C.

La synthèse est conduite dans un ballon rond à quatre cols de 100 ml, équipé d'une entrée d'azote, d'un thermomètre, d'un agitateur magnétique et d'un séparateur « Dean Stark » surmonté d'un réfrigérant et d'un pont de distillation (pourvu d'une calotte chauffante). L'appareillage est séché sous vide en utilisant un pistolet à air chaud jusqu'à ce que le thermomètre atteigne une température d'au moins 100°C dans le ballon de réaction. On laisse l'ensemble refroidir à température ambiante (20°C), puis l'appareillage est mis sous courant d'azote pendant toute la synthèse.

On introduit alors dans le ballon tout d'abord le Monomère M-7 (1 eq ; 1,5 g soit 2,79 mmol) de formule (A-7), puis le Monomère N-1 de formule (B-1) (1 eq ; 0,61 g soit 2,79 mmol). On ajoute ensuite 20 ml de DMA (solvant des deux monomères), puis à titre de base Na_2CO_3 (3 eq ; 0,89 g soit 8,36 mol) en suspension dans 4 ml de toluène. Le tout est purgé sous N_2 pendant 5 min, puis on chauffe le milieu réactionnel à 105°C. Une fois cette température atteinte (température de calotte chauffante d'environ 115°C), le pont de distillation de l'appareillage Dean Stark est chauffé à 110°C (avec la calotte chauffante) afin de faciliter la distillation azéotropique (distillation eau/toluène) conduite pendant environ 90 min. Puis on augmente progressivement la température du milieu réactionnel, par pallier de 10°C toutes les 30 min, jusqu'à atteindre 130°C. On laisse à cette température durant 17 h, puis on laisse refroidir à température ambiante (20°C). Le mélange réactionnel est ensuite distillé à 90°C (vide 3 mbar) pour élimination des solvants et résidus volatils, puis le précipité solide ainsi obtenu est lavé avec 250 ml d'eau distillée ; au cours de ce lavage, pour extraire le carbonate, on ajoute de l'acide (HCl 1 % aqueux) goutte à goutte jusqu'à pH neutre. Le précipité est une nouvelle fois lavé avec 100 ml d'eau distillée, séché sous vide à 80°C pendant toute une nuit (environ 12 h).

Le Polymère P-3 de la Fig. 11 a été ainsi obtenu, comme attesté par l'analyse RMN ^1H (500 MHz) dans le solvant THF-*d8*, qui a donné les résultats suivants :

1.92 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 3.74-3.81 (m, 4H), 4.01-4.03 (t, 2H), 4.75-5.01 (m, 2H), 6-15-6.75 (m, 4H), 6.90-7.45 (br, 11H).

Ce Polymère P-3, sous forme d'une poudre de couleur jaune clair, a été également analysé par DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) entre -80°C et +350°C selon une rampe de 10°C/min (appareil DSC "822-2" de Mettler Toledo ; atmosphère azote). L'analyse a montré

au premier passage (entre -80°C et +350°C) une transition vitreuse apparente (Tg) à 163°C suivie par une exothermie (correspondant à l'ouverture des cycles oxazine, et à la réticulation du polymère) au-delà de 200°C, avec deux maxima à environ 270°C et 299°C. Au cours des deuxième et troisième passages de DSC conduits entre -80°C et +350°C, aucune transition vitreuse apparente n'a été visible.

5.4. Test d'adhésion dans un composite métal / caoutchouc

Une partie (325 mg) du Polymère P-3 précédemment préparé a été dissoute dans 8 ml de DMPU (1,3-diméthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinone ; produit Sigma Aldrich 41661) avec 10% en poids d'accélérateur « DY 9577 ES » (produit Huntsman), ceci pour former une solution dont une fraction (0,6 ml) a été ensuite déposée de manière uniforme sur un ruban (film) en laiton de dimensions 10 cm x 2,5 cm et d'épaisseur 0,5 mm ; l'ensemble a été placé à l'étuve à 175°C (ventilation à l'air) durant 5 min, puis 5 min supplémentaires à 230°C sous vide afin d'une part d'éliminer toute trace de solvant et d'autre part d'ouvrir au moins en partie (c'est-à-dire totalement ou partiellement) les cycles oxazine du polymère, cette dernière étape s'accompagnant d'un changement prononcé de couleur du polymère, passant au orange foncé.

Après refroidissement à température ambiante, le ruban pourvu en surface de sa fine couche (épaisseur 5 à 10 µm) de polybenzoxazine ainsi formée, a été ensuite soumis à une opération d'encollage conventionnelle en deux temps (encollage deux bains), tout d'abord par immersion dans un premier bain aqueux (environ 94% d'eau) à base de résine époxy (polyglycérol polyglycidyl éther, environ 1%) et de composé isocyanate (bloqué caprolactame, environ 5%), première étape d'encollage suivie d'un séchage (2 min à 100°C) puis d'un traitement thermique (5 min à 200°C). Puis le ruban ainsi traité a été immergé dans un second bain aqueux de colle RFL (environ 81% en poids d'eau) à base de résorcinol (environ 2%), formol (environ 1%) et d'un latex de caoutchouc (environ 16% de caoutchoucs NR, SBR et VP-SBR) ; il a été enfin séché au four pendant 2 min à 130°C, puis traité thermiquement 5 min à 200°C.

Le ruban en laiton ainsi revêtu du film de polybenzoxazine puis encollé, a été ensuite placé entre deux couches de composition de caoutchouc conventionnelle pour armature de ceinture de bandage pour véhicule tourisme, composition à base de caoutchouc naturel, de noir de carbone et silice à titre de charge, et d'un système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) ; cette composition étant dépourvue de sel de cobalt. Puis l'éprouvette de composite métal / caoutchouc ainsi préparée a été placée sous presse et le tout cuit (vulcanisé) à 150°C pendant 30 min sous une pression de 20 bar.

Après vulcanisation du caoutchouc, on a obtenu un excellent collage entre la matrice de caoutchouc et le ruban métallique de l'invention, malgré l'absence de sel de cobalt dans la matrice de caoutchouc : lors de tests de pelage (à 20°C), on a constaté en effet que la rupture se produisait systématiquement dans la matrice de caoutchouc elle-même et non à l'interphase entre métal et caoutchouc. D'autres essais de collage ont été conduits sur un ruban en acier clair (non revêtu) ; ils ont révélé eux aussi une excellente adhésion au caoutchouc (rupture systématique dans la matrice de caoutchouc).

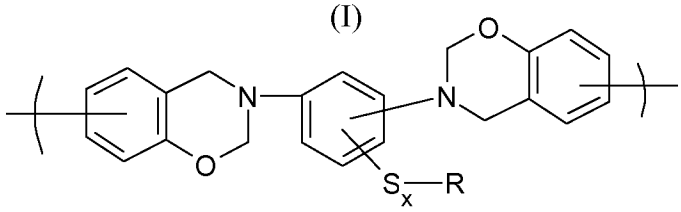
En conclusion, la polybenzoxazine spécifique décrite en détail dans la présente demande offre aux renforts métalliques de l'invention l'avantage majeur de pouvoir ensuite être collés à des matrices de caoutchouc en utilisant de simples colles textiles telles que des colles RFL, ou encore directement (c'est-à-dire sans emploi de telles colles) à ces matrices de caoutchouc, par exemple lorsque ces dernières contiennent des élastomères insaturés fonctionnalisés appropriés tels que des élastomères époxydés. Ainsi, peuvent être utilisés des substrats métalliques revêtus ou non de couches métalliques adhésives telles que du laiton, ainsi que des matrices de caoutchouc environnantes dépourvues de sels métalliques, en particulier de sels de cobalt.

En outre, ceci constituant un avantage notable comparativement aux autres polymères connus décrits en introduction du présent mémoire, les polybenzoxazines selon l'invention ont la capacité remarquable, à haute température, d'ouvrir leurs cycles oxazine et de conduire ainsi à une structure de résine polyphénolique thermodurcissable. Ceci leur confère une meilleure stabilité thermique. Leur microstructure spécifique permet enfin, très avantageusement, d'ajuster la flexibilité de la molécule selon les applications particulières visées.

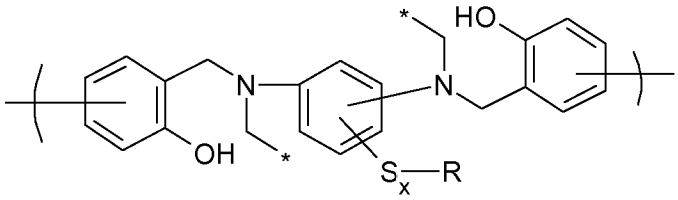
REVENDICATIONS

1. Renfort métallique ou métallisé, dont au moins la surface est au moins en partie métallique, au moins ladite partie métallique étant revêtue d'une polybenzoxazine sulfurée dont les unités récurrentes comportent au moins un motif répondant aux formules (I) ou (II) :

(I)



(II)



dans lesquelles les deux cycles oxazine sont reliés entre eux par un groupe aromatique central dont le cycle benzénique est porteur de un, deux, trois ou quatre groupements de formule $-S_x-R$ dans laquelle « x » est un entier de 1 à 8 et R représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comportant 1 à 10 atomes de carbone et optionnellement un hétéroatome choisi parmi O, S, N et P.

2. Renfort selon la revendication 1, le cycle benzénique central étant porteur de deux groupements de formule $-S_x-R$.

3. Renfort selon la revendication 2, les deux groupements de formule $-S_x-R$ étant en position méta l'un par rapport à l'autre sur le cycle benzénique central.

4. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, « x » étant compris dans un domaine de 1 à 4, de préférence égal à 1 ou 2.

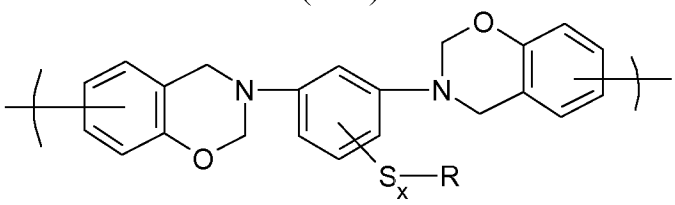
5. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, R étant un alkyle ayant de préférence de 1 à 5 atomes de carbone.

6. Renfort selon la revendication 5, R représentant un méthyle ou un éthyle, de préférence un méthyle.

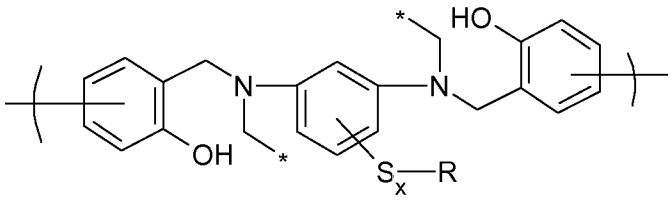
7. Renfort selon les revendications 4 et 6, « x » étant égal à 1 et R représentant un méthyle.

8. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dont les unités récurrentes comportent au moins un motif répondant aux formules (I-bis) ou (II-bis) :

(I-bis)

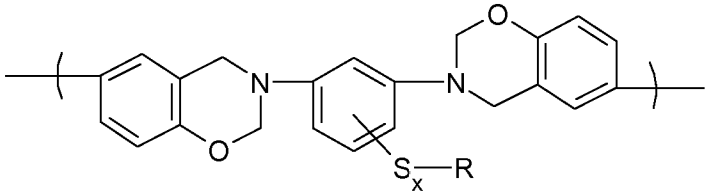


(II-bis)

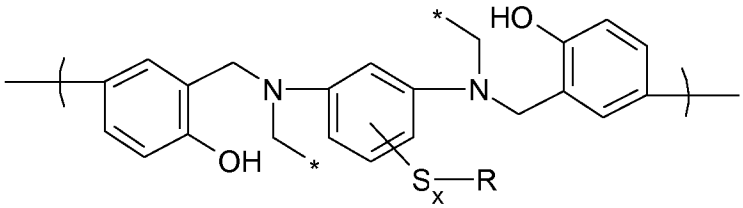


9. Renfort selon la revendication 8, dont les unités récurrentes comportent au moins un motif répondant aux formules (I-a) ou (II-a) :

(I-a)

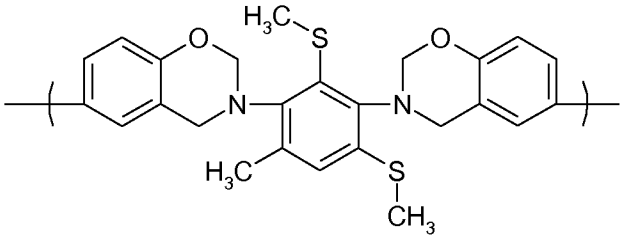


(II-a)

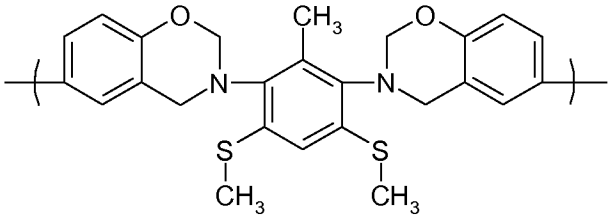


10. Renfort selon la revendication 9, dont les unités récurrentes comportent au moins un motif répondant aux formules (I-a-1), (I-b-1), (II-a-1) ou (II-b-1) :

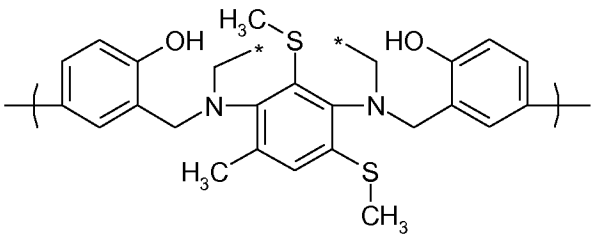
(I-a-1)



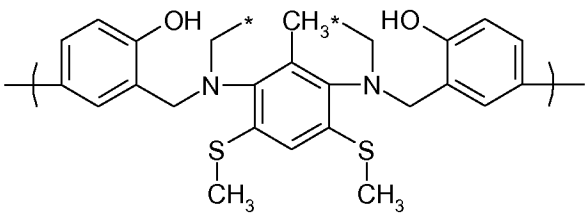
(I-b-1)



(II-a-1)

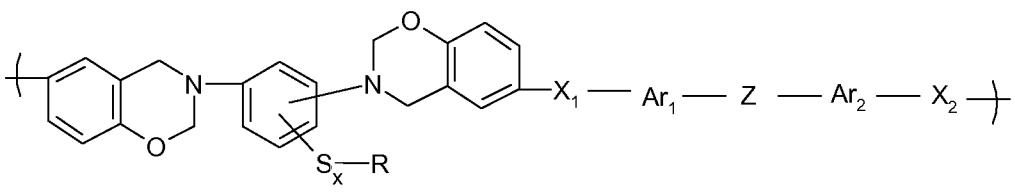


(II-b-1)

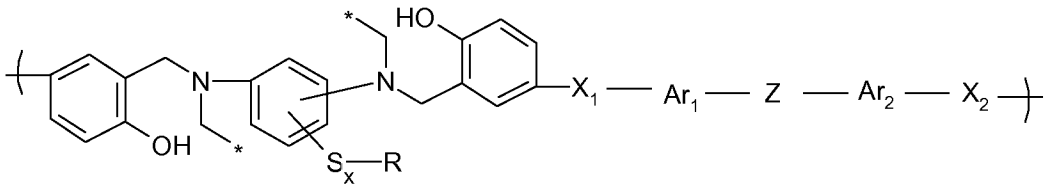


11. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dont les unités récurrentes répondent au moins à l'une des formules (I-1) ou (II-1) ci-dessous :

(I-1)



(II-1)

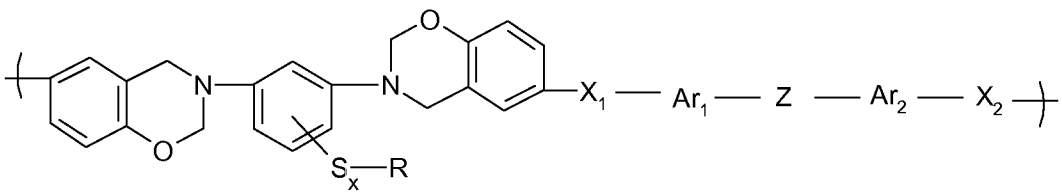


dans lesquelles :

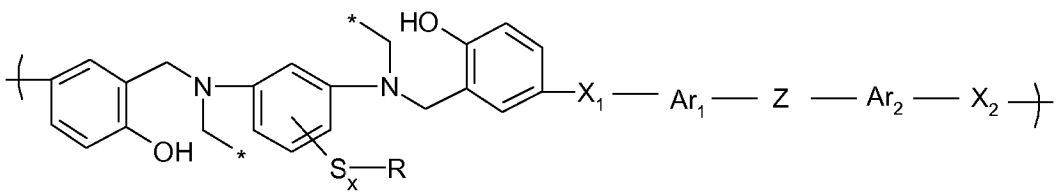
- X_1 et X_2, identiques ou différents, représentent O ou S ;
- Ar_1 et Ar_2, identiques ou différents, représentent un groupe aromatique, de préférence phénylène ;
- Z représente O ou $(S)_n$, le symbole « n » représentant un nombre entier égal ou supérieur à 1.

12. Renfort selon la revendication 11, dont les unités récurrentes répondent au moins à l'une des formules (I-1bis) ou (II-1bis) ci-dessous :

(I-1bis)



(II-1bis)



13. Renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, sous la forme d'un fil, film, ruban ou câble en acier, de préférence en acier au carbone.

14. Renfort selon la revendication 13, l'acier étant un acier clair.

15. Renfort selon la revendication 13, l'acier étant revêtu au moins en partie d'un second métal dit métal de surface, ce dernier étant préférentiellement choisi dans le groupe constitué par aluminium, cuivre, zinc et les alliages d'au moins un de ces métaux avec au moins un autre métal.

16. Renfort selon la revendication 15, le métal de surface étant du laiton.

17. Utilisation d'un renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour le renforcement d'un article en caoutchouc.

18. Utilisation selon la revendication 17, l'article en caoutchouc étant un bandage, pneumatique ou non pneumatique, pour véhicule automobile.

19. Article en caoutchouc renforcé par au moins un renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20. Bandage pour véhicule automobile, renforcé par au moins un renfort selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

Fig. 1

Fig. 1a

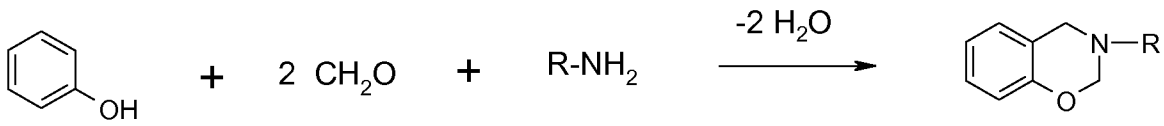
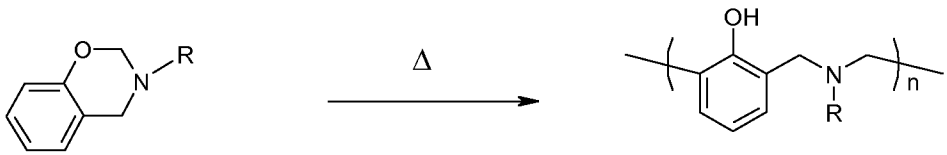
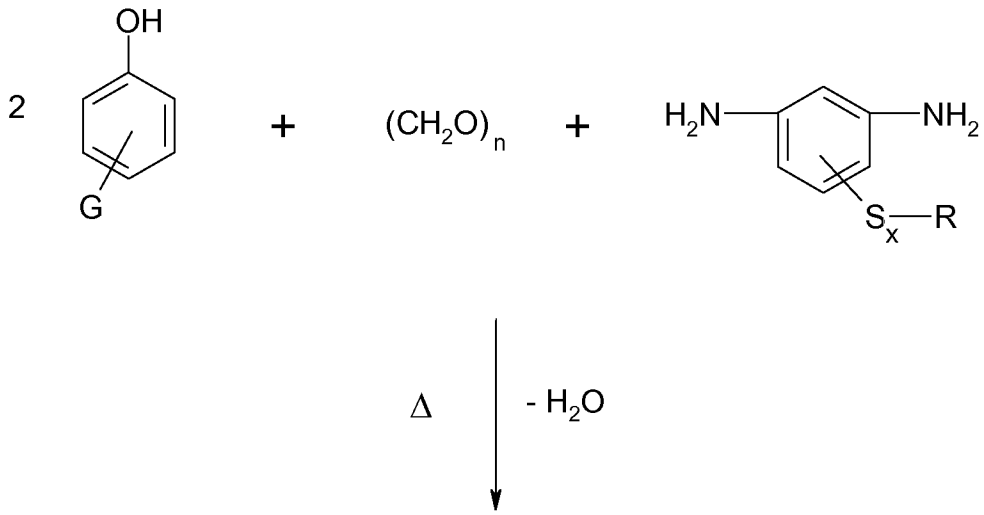


Fig. 1b

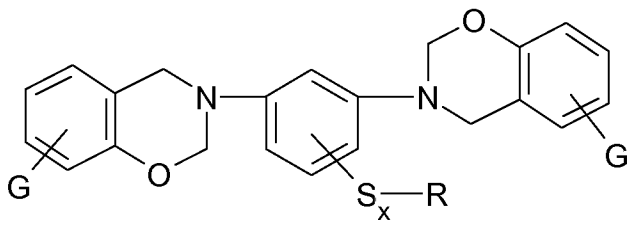


2/12

Fig. 2

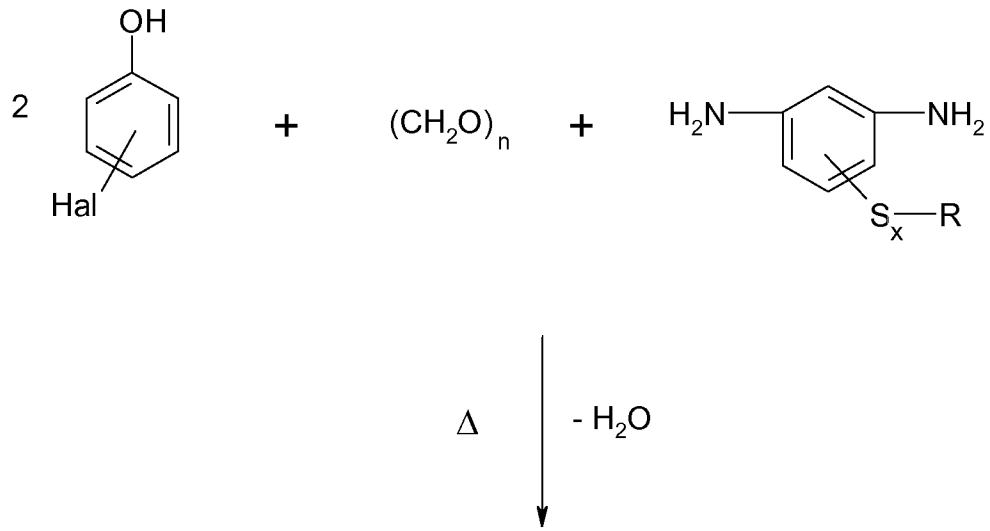


(A-0)

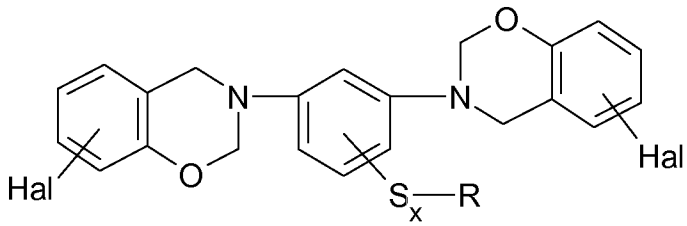


Monomère M-0

Fig. 3



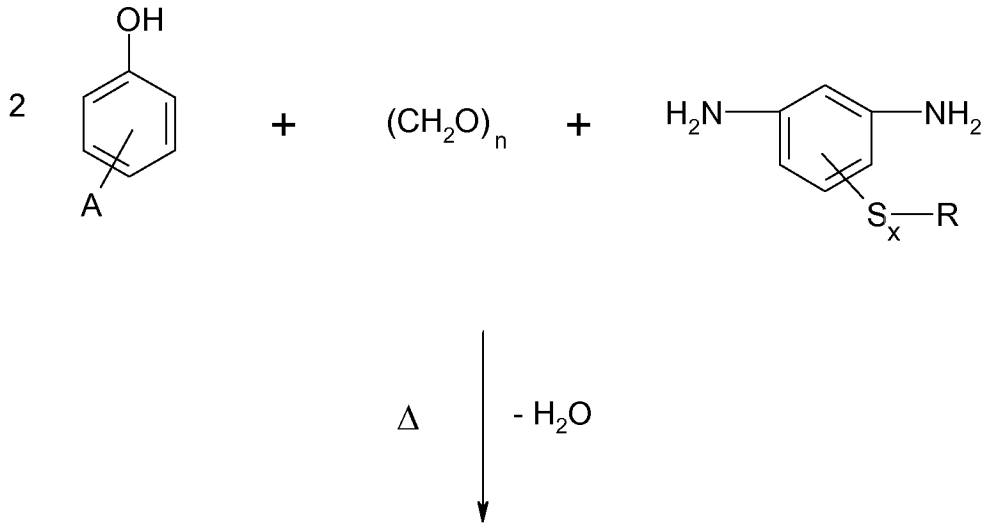
(A-1)



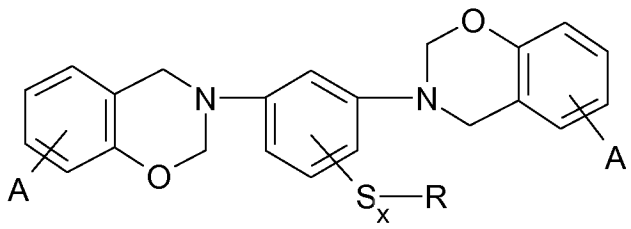
Monomère M-1

4/12

Fig. 4



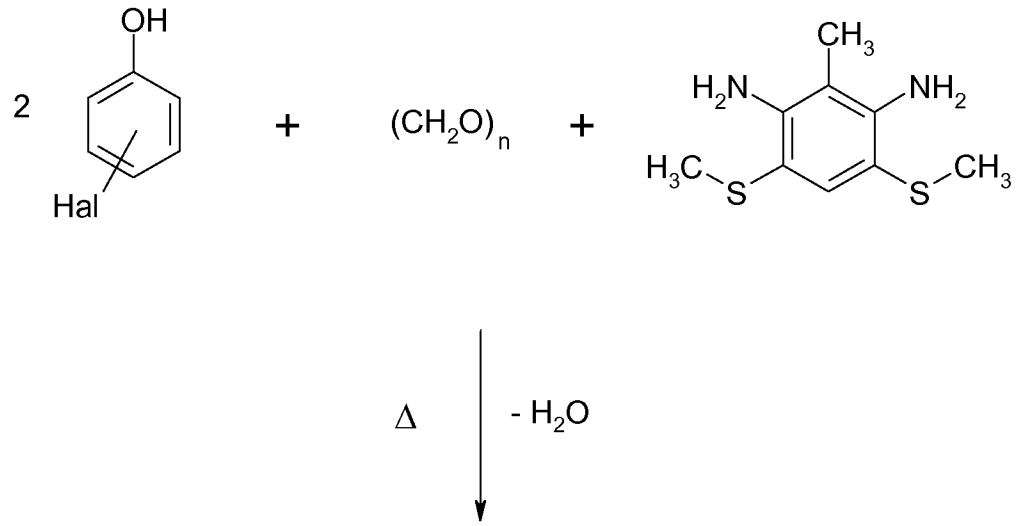
(A-2)



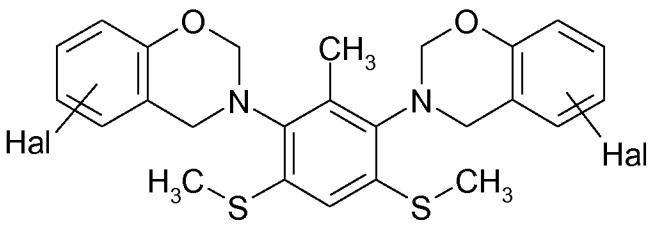
Monomère M-2

5/12

Fig. 5

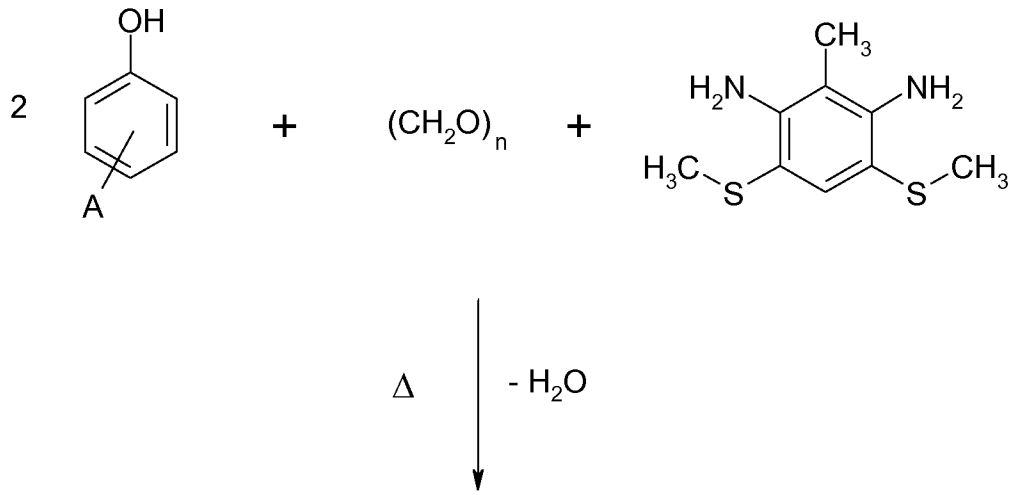


(A-3)

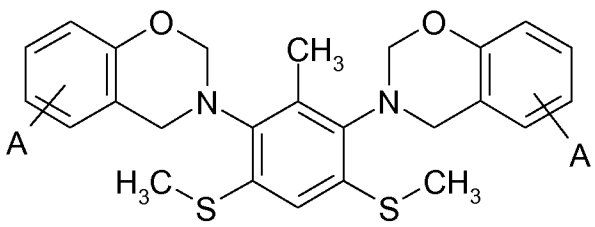


Monomère M-3

Fig. 6



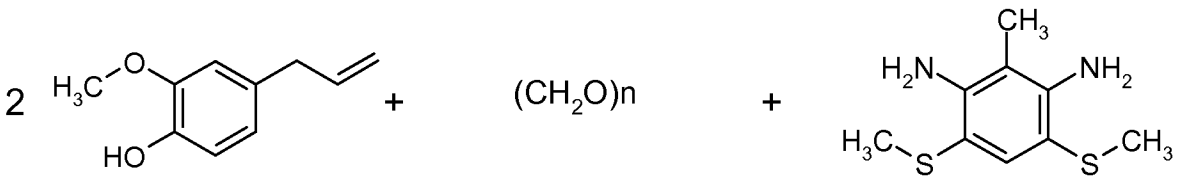
(A-4)



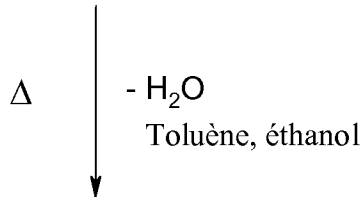
Monomère M-4

7/12

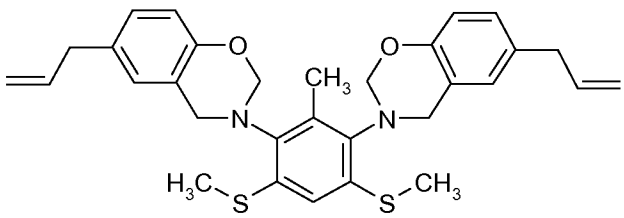
Fig. 7



Composé 1 **Composé 2** **Composé 3**



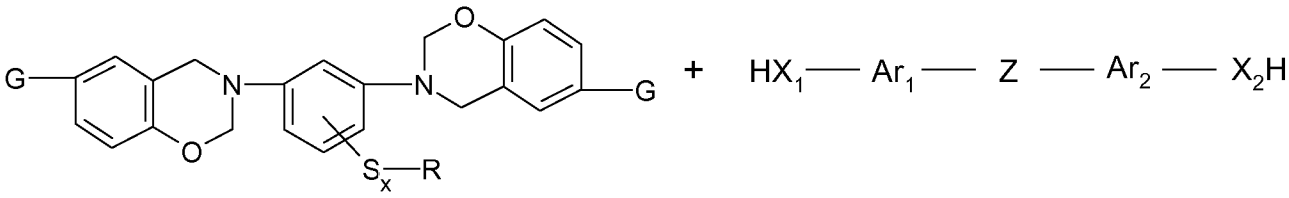
(A-5)



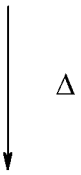
Monomère M-5

Fig. 8

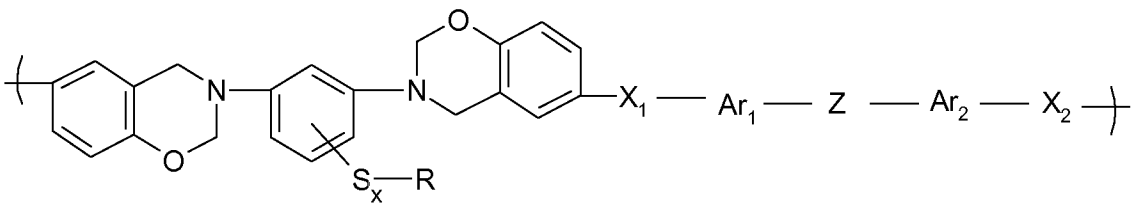
(A-6) (B)



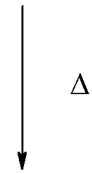
Monomère M-6 **Monomère N**



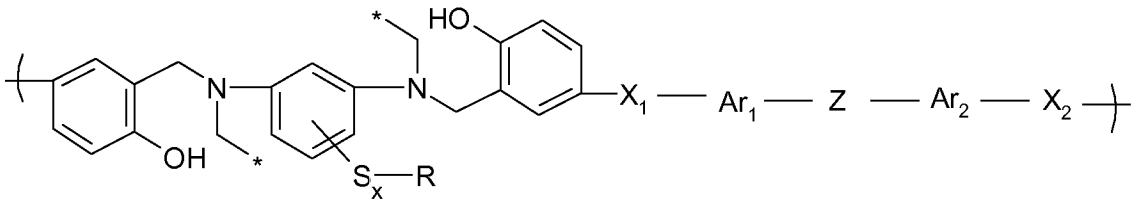
(I-1bis)



Polymère P-1



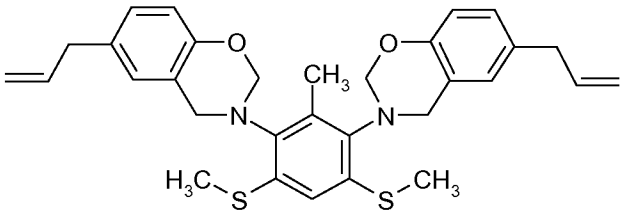
(II-1bis)



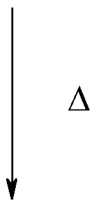
Polymère P-1'

Fig. 9

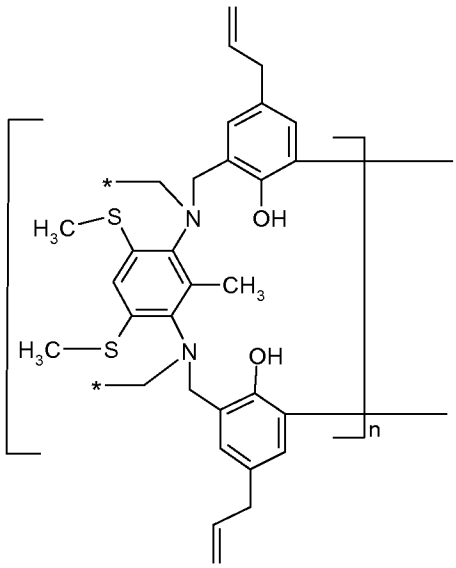
(A-5)



Monomère M-5



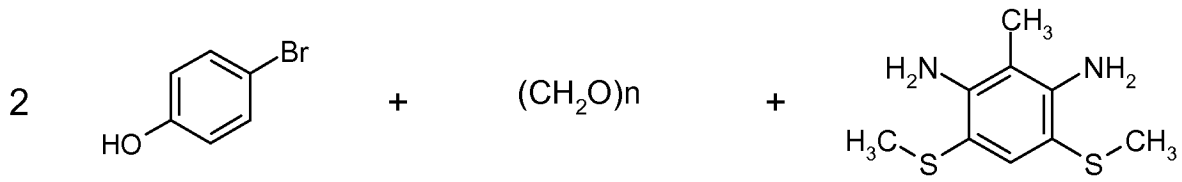
(II-2)



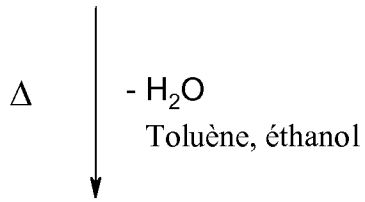
Polymère P-2'

10/12

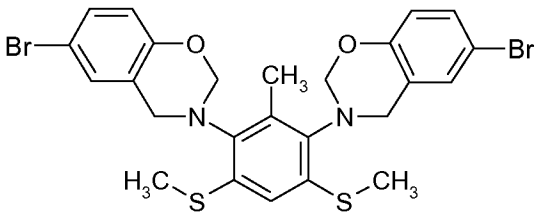
Fig. 10



Composé 4 **Composé 2** **Composé 3**



(A-7)

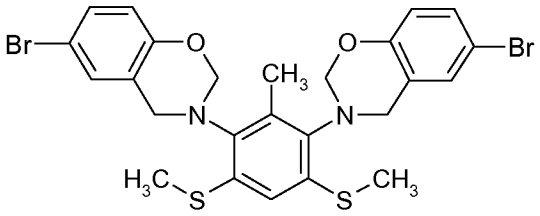


Monomère M-7

11/12

Fig. 11

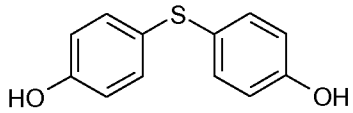
(A-7)



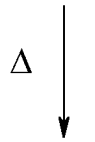
Monomère M-7

+

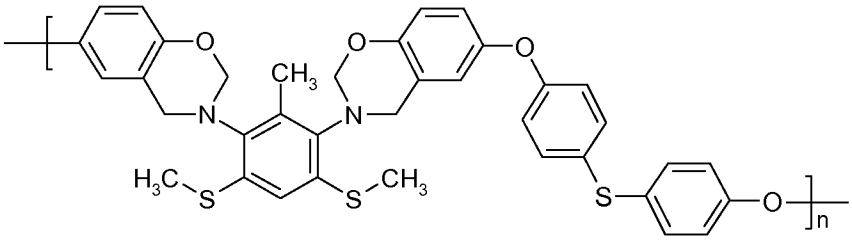
(B-1)



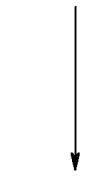
Monomère N-1



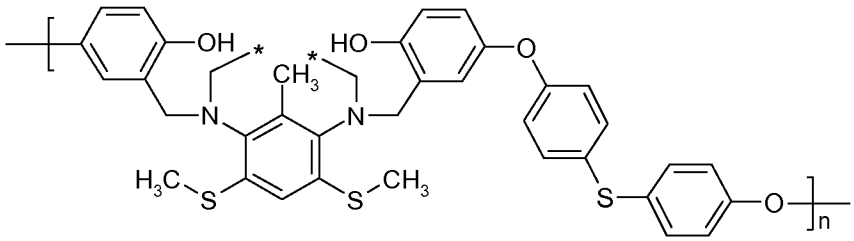
(I-3)



Polymère P-3



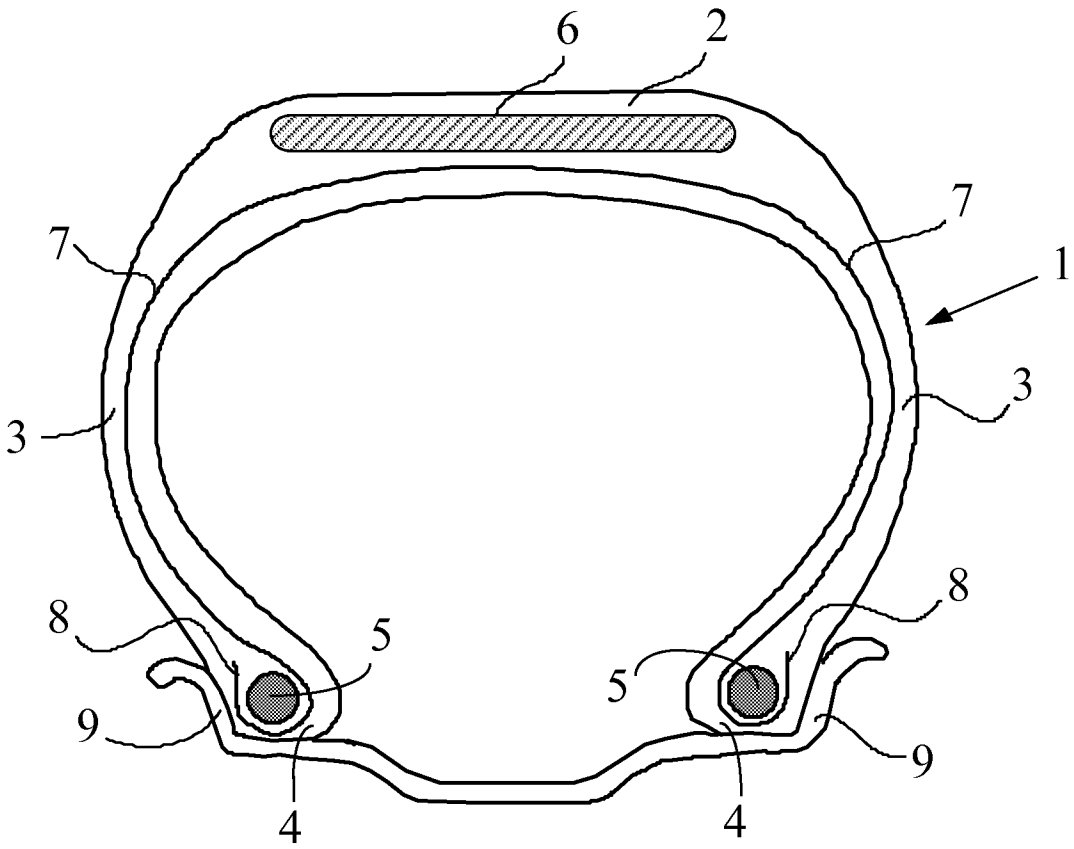
(II-3)



Polymère P-3'

12/12

Fig. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09J179/02 C09J179/04 C09J161/34 C08G14/06 C08G73/02
C08G73/06 B60C1/00 C09J171/08
ADD. B60C9/00
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)
C09J C08G B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/173838 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 October 2014 (2014-10-30) cited in the application page 1, domaine de l'invention claim 1	1-20
A	JP 2010 265480 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 25 November 2010 (2010-11-25) claims 1-3 paragraph [0078]	1-20

☐ 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
4 September 2018	20/09/2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Barrère, Matthieu

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/051369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014173838 A1	30-10-2014	EP 2989141 A1	02-03-2016
		FR 3005054 A1	31-10-2014
		JP 6363173 B2	25-07-2018
		JP 2016520136 A	11-07-2016
		US 2016122460 A1	05-05-2016
		WO 2014173838 A1	30-10-2014
JP 2010265480 A	25-11-2010	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/051369

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C09J179/02 C09J179/04 C09J161/34 C08G14/06 C08G73/02
C08G73/06 B60C1/00 C09J171/08
ADD. B60C9/00
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)
C09J C08G B60C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/173838 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 30 octobre 2014 (2014-10-30) cité dans la demande page 1, domaine de l'invention revendication 1 -----	1-20
A	JP 2010 265480 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 25 novembre 2010 (2010-11-25) revendications 1-3 alinéa [0078] -----	1-20

☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 septembre 2018	20/09/2018

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	Barrère, Matthieu

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/051369

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014173838 A1	30-10-2014	EP 2989141 A1	02-03-2016
		FR 3005054 A1	31-10-2014
		JP 6363173 B2	25-07-2018
		JP 2016520136 A	11-07-2016
		US 2016122460 A1	05-05-2016
		WO 2014173838 A1	30-10-2014
JP 2010265480 A	25-11-2010	AUCUN	