

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 913 355**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 01681**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 21 C 9/02 (2006.01), B 21 C 1/02**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.03.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 12.09.08 Bulletin 08/37.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN Société anonyme — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE SA — CH.

⑦2 Inventeur(s) : HOLLINGER SEBASTIEN, GENIN CHRISTELLE et MONIN DAVID.

⑦3 Titulaire(s) :

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

⑤4 PROCEDE DE TREFILAGE HUMIDE DE FILS D'ACIER DESTINES AU RENFORCEMENT DE BANDAGES PNEUMATIQUES.

⑤7 Procédé de tréfilage humide, pour l'obtention d'un fil d'acier dit "Steelcord" destiné au renforcement d'un bandage pneumatique, utilisant comme composition lubrifiante une dispersion aqueuse à base de particules solides d'un ester d'acide gras comportant 5 à 40 atomes de carbone, notamment un diester répondant à la formule [R¹ - CO - O - A - O - CO - R²] dans laquelle R¹ et R² sont des groupes alkyle comportant de 5 à 23 atomes en carbone, préférentiellement de 13 à 21 atomes de carbone; le diester est en particulier un éthylène glycol distéarate (EGDS); l'emploi d'un tel diester notamment en combinaison avec un tensioactif, par exemple un copolymère à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀, conduit à des performances lubrifiantes améliorées.

FR 2 913 355 - A1



**PROCEDE DE TREFILAGE HUMIDE DE FILS D'ACIER
DESTINES AU RENFORCEMENT DE BANDAGES PNEUMATIQUES**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention se rapporte aux procédés de tréfilage de fils métalliques ainsi qu'à
10 l'utilisation de lubrifiants à base aqueuse dans de tels procédés de tréfilage.

Elle est plus particulièrement relative aux lubrifiants se présentant sous forme de dispersions
aqueuses et à leur utilisation pour le tréfilage humide de fils d'acier destinés au renforcement
des bandages pneumatiques (fils d'acier dits du type « Steelcord »).

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

Le tréfilage de fils d'acier Steelcord à travers des filières est réalisé sous des conditions
20 extrêmement sévères de température et pression en raison des frottements importants qui se
développent alors entre fil et filières. Il s'ensuit une usure rapide de la surface de la filière
comme de celle du fil, des risques de ruptures et d'apparition de défauts superficiels du fil.
Une augmentation trop rapide du diamètre de la filière et donc du fil tréfilé est rédhibitoire du
point de vue industriel.

25

Pour pallier les problèmes ci-dessus, tout du moins les minimiser, il est connu d'utiliser des
lubrifiants du type huileux ou aqueux.

Dans des conditions les plus extrêmes, les lubrifiants aqueux sont généralement préférés en
30 raison de leur capacité de refroidissement supérieure du métal. Ils ont pour autres avantages
d'être d'emploi facile, peu polluants et plus économiques.

Les lubrifiants de tréfilage commerciaux les plus couramment utilisés sont des émulsions
aqueuses (voir par exemple document FR 1 037 447) constituées de différents constituants
35 gras sous forme liquide mis en émulsion dans la phase aqueuse par une combinaison d'agents
tensioactifs. Différents additifs peuvent être dissous dans la phase aqueuse ou grasse.

Des lubrifiants sous forme de dispersion aqueuse, à base d'une phase grasse solide (ou "cire")
dispersée dans la phase aqueuse, généralement stabilisée par une combinaison de tensioactifs,
40 peuvent être également utilisés. Des dispersions aqueuses comportant notamment des

particules solides de cires à base de bis-amides tels que l'éthylène bis-stéaramide (ci-après en abrégé "EBS") sont assez répandues ; elles sont connues pour la déformation à froid de métaux, en particulier pour le laminage (voir par exemple documents WO 02/062931 ou US2004-072702, US 4 481 038).

5

L'obtention d'une lubrification plus efficace est une préoccupation constante dans le métier du tréfilage de fils d'acier Steelcord, ceci afin de pouvoir atteindre notamment au moins l'un des objectifs industriels suivants :

- 10
- une plus grande productivité, par exemple une plus grande vitesse de tréfilage ;
 - une moindre fréquence de remplacement des filières ;
 - moins de casse des fils lors de leur étirage ;
 - la possibilité de tréfiler des aciers plus durs, à plus haut taux de carbone, dans des conditions de productions similaires à celles mises en œuvre pour le tréfilage d'aciers
- 15 moins durs.

Or, les Demanderesses, lors de leurs recherches, ont découvert une dispersion aqueuse nouvelle, de formulation simple par rapport à celles de l'art antérieur, qui permet d'obtenir une lubrification plus efficace répondant aux objectifs ci-dessus.

20

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention concerne l'utilisation à titre de composition lubrifiante, dans un

25 procédé de tréfilage humide pour l'obtention d'un fil d'acier destiné au renforcement d'un bandage pneumatique (ci-après désigné également par "fil d'acier Steelcord"), d'une dispersion aqueuse comportant des particules solides d'un ester d'acide gras comportant de 5 à 40 atomes de carbone.

30 Une telle dispersion permet non seulement, comparée notamment aux dispersions aqueuses à base d'EBS, d'améliorer les performances en lubrification aux conditions extrêmes de vitesse et température, en particulier en termes d'usure et de frottement, mais encore, comparée aux émulsions aqueuses, d'obtenir une meilleure constance de la performance en limitant les interactions possibles avec la surface du fil et son revêtement éventuel, et ainsi l'évolution de

35 la composition chimique du bain de tréfilage au cours de son utilisation (problématique dite de "rodage du bain").

L'invention concerne également un procédé de tréfilage humide pour l'obtention d'un fil d'acier Steelcord, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

40

- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;
- étirer ledit fil à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse, jusqu'à un diamètre final prédéterminé inférieur à 0,5 mm,

5

et étant caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse comporte des particules solides d'un ester d'acide gras comportant de 5 à 40 atomes de carbone.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de pneumatique comportant du caoutchouc et au moins un élément de renforcement en acier, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;
- étirer ledit fil d'acier à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse comportant des particules solides d'un ester d'acide gras comportant de 5 à 40 atomes de carbone, jusqu'à l'obtention d'un fil fin de diamètre inférieur à 0,5 mm ;
- optionnellement assembler une pluralité de fils fins ainsi obtenus pour l'obtention d'un assemblage de fils fins ;
- incorporer ledit fil fin et/ou ledit assemblage en tant qu'élément de renforcement métallique, tel quel ou préalablement incorporé à du caoutchouc à l'état cru, à la structure d'un bandage pneumatique en cours de fabrication ;
- réaliser la cuisson du bandage pneumatique une fois sa structure terminée.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description détaillée et des exemples de réalisation qui suivent.

I. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

30

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

I-1. Composition lubrifiante

35

La composition lubrifiante utilisée conformément à l'invention a donc pour caractéristique essentielle d'être une dispersion aqueuse et de comporter des particules solides d'un ester d'acide gras comportant de 5 à 40 atomes de carbone. Elle peut comporter divers additifs, notamment un composé amphiphile tel qu'un tensioactif et/ou un additif extrême-pression.

40

a) Ester d'acide gras

5 Par "acide gras", on rappelle que doit être entendu, par définition, un acide carboxylique aliphatique ; cet acide gras comporte donc de 5 à 40 atomes de carbone (l'atome de carbone du groupement carboxylique –COOH étant compris), de préférence de 6 à 24 atomes de carbone ; il s'agit plus préférentiellement d'un acide gras à longue chaîne de 14 à 22, particulièrement 16 à 22 atomes de carbone. Par de telles définitions doit être entendu également des mélanges des acides gras correspondants.

10

Par "dispersion aqueuse", on entend une dispersion liquide dont le liquide est généralement de l'eau uniquement. Il est toutefois envisageable d'y associer des quantités minimales (de préférence moins de 10% en poids, voire moins de 1% en poids) de solvants, ces derniers étant de préférence faiblement volatiles.

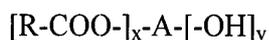
15

Par "particules solides", on entend des particules qui sont solides à température ambiante (23°C), de préférence sur une plage de température allant de 23°C à au moins 40°C, plus préférentiellement de 23°C à au moins 50°C ; elles peuvent présenter un point de fusion inférieur à 200°C, notamment inférieur à 135°C, par exemple inférieur à 70°C. Le point de fusion peut être supérieur ou égal à 60°C. L'ester d'acide gras peut être choisi notamment en fonction du point de fusion, généralement supérieur à la température à laquelle le procédé de tréfilage est mis en œuvre. Il n'est pas exclu toutefois que la température dépasse ce point de fusion très localement, un tel phénomène n'affecte pas l'invention.

25 L'ester peut être tout type d'ester, par exemple un diester ou triester, notamment un ester dérivant d'un diol (ou glycol), d'un polyol ou d'un mélange de tels alcools. A titre d'exemples de diols ou polyols, on peut citer les alkylènes glycol tels que l'éthylène glycol ou propylène glycol, ou encore le glycérol.

30 Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'ester répond à la formule (I) :

(I)



dans laquelle :

35

- R est un groupe alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié (correspondant bien entendu à celui de la formule R-COOH de l'acide gras correspondant) ;
- A est un groupement hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de valence $x+y$;

40

- x est un nombre moyen de 1 à 5 ;

- y est un nombre moyen de 0 à 5 ;
- x+y variant de 1 à 10, de préférence de 2 à 5.

5 Dans la présente demande, un nombre moyen peut désigner un nombre entier ou un nombre décimal.

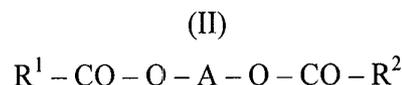
Si y est différent de 0, cela signifie qu'il s'agit d'un ester partiel. Si y est égal à 0, cela signifie qu'il s'agit d'un composé complètement estérifié. Par exemple, si $x+y = 2$, $y = 0$ et $x = 2$, il s'agit alors d'un diester (totalement estérifié).

10

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, A est un groupement divalent ($x+y = 2$; A-(-OH)_{x+y} est alors un diol), et y est égal à 0.

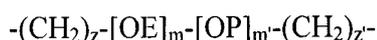
De préférence, l'ester est un diester répondant à la formule (II) :

15



20 dans laquelle R¹ et R², identiques ou différents, sont des groupes alkyle, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 4 à 39, de préférence de 5 à 23, en particulier de 13 à 21, plus particulièrement de 15 à 21 atomes de carbone ; A ayant la définition donnée supra pour la formule (I).

25 Dans la formule (II) ci-dessus, le groupement divalent A peut répondre notamment à la formule :



dans laquelle :

30

- z et z', identiques ou différents, sont des nombres entiers de 1 à 10 ;
 - OE est un groupe optionnel oxyde d'éthylène ;
 - OP est un groupe optionnel oxyde de propylène ;
 - m et m', identiques ou différents, sont des nombres moyens (entiers ou décimaux)
- 35 compris dans un domaine de 0 à 100, de préférence de 0 à 10.

Si des groupes OE et/ou OP sont présents, le composé diol de formule A-(-OH)₂ dont dérive l'ester peut être un produit de (poly)éthoxylation et/ou de (poly)propoxylation, ou de condensation d'éthylène et/ou de propylène glycol.

40

De préférence le groupement A ne comprend pas de groupes OE et/ou OP, et il s'agit alors préférentiellement d'un groupement alkylène ; une telle définition correspond en particulier à un diester de formule (III) spécifique :

5

(III)



dans laquelle A est un groupement alkylène $[(CH_2)_{z''}]$ comportant (nombre z'') de 1 à 15, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; A est notamment choisi dans le groupe constitué par les groupements méthylène, éthylène, propylène, butylène, et les mélanges de ces groupes ; R^1 et R^2 ont les définitions données supra pour la formule (II).

Les acides gras et groupes alkyle R, R^1 et R^2 précédemment décrits sont bien connus. Il s'agit en général de dérivés d'huiles végétales. Ils peuvent être présents en mélanges. S'il s'agit de mélanges, entrent dans la définition l'ensemble des groupes, quel que soit le nombre d'atomes de carbone, si le groupe (ou l'acide correspondant) majoritaire en poids (majorité relative, de préférence absolue, de préférence d'au moins 75%) correspond à la définition. Il est fréquent de réduire la dénomination au groupe (ou de l'acide correspondant) au groupe (ou à l'acide) majoritaire.

20

Selon un mode de réalisation particulier et avantageux de l'invention, le diester de formule (III) ci-dessus répond préférentiellement à la formule plus spécifique (IV) :

(IV)

25



dans laquelle :

- z'' est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 4 ;
- n et n' , identiques ou différents, sont des entiers de 12 à 20, de préférence de 14 à 20.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'invention est mise en œuvre avec un acide gras saturé, notamment un acide gras saturé en C_6 - C_{24} . On citera à titre d'exemples d'acides gras saturés ceux choisis dans le groupe constitué par les acides caproïque (en C_6), caprylique (C_8), caprique (C_{10}), laurique (C_{12}), myristique (C_{14}), palmitique (C_{16}), stéarique (C_{18}), isostéarique (C_{18}), béhénique (C_{22}), lignocérique (C_{24}) et les mélanges de ces acides.

Sont particulièrement utilisés les acides gras saturés choisis dans le groupe constitué par les acides myristique (C_{14}), palmitique (C_{16}), stéarique (C_{18}), isostéarique (C_{18}), béhénique (C_{22}) et les mélanges de ces acides.

40

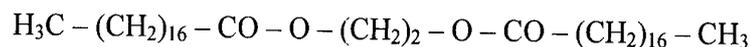
De manière particulièrement préférée, l'ester utilisé est un diester de l'acide stéarique et d'un diol, en particulier d'un alkylène glycol tel que l'éthylène glycol.

- 5 L'utilisation d'éthylène glycol distéarate s'est avérée particulièrement intéressante. Par composé "à base d'EGDS" on entend dans la présente demande un composé ou une composition comprenant au moins 75% en poids d'éthylène glycol distéarate, et éventuellement d'autres composés, par exemple de monostéarate d'éthylène glycol ("EGMS"). Sauf mention contraire ou précision plus fine en ce qui concerne la présence d'autres
10 composés, le terme distéarate d'éthylène glycol ou l'acronyme EGDS désignera dans la présente demande un composé à base d'EGDS.

L'éthylène glycol distéarate est un composé bien connu, disponible commercialement, répondant à la formule particulière (V) ci-dessous:

15

(V)



- Il est notamment connu pour son utilisation sous forme cristallisé comme agent perlescent
20 et/ou viscosant dans les formulations cosmétiques, ou comme additif en masse dans les matières thermoplastiques en tant que lubrifiant pour accélérer les cadences de moulage. Il a été également décrit comme lubrifiant d'huiles moteur dans le document US 2 039 111.

- Dans le procédé de tréfilage conforme à l'invention, le taux de particules solides d'ester dans
25 la dispersion aqueuse est de préférence compris entre 0,05 et 6%, plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,2 à 3%, par exemple compris dans un domaine de 0,5 à 1,5%. La dispersion aqueuse de départ, si elle est disponible sous une forme plus concentrée (typiquement supérieure à 6%), est avantageusement diluée selon les pourcentages préférentiels indiqués ci-dessus.

30

Les particules d'ester ont de préférence une répartition granulométrique avec au moins 90% en poids des particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 50 μm . La répartition granulométrique peut par exemple être déterminée à l'aide d'un granulomètre à diffusion de la lumière ou à diffraction laser (par exemple type laser Horiba LA-910).

35

- La granulométrie peut notamment être fine (de taille moyenne en poids comprise entre 0,5 et 10 μm) ou plus grossière (de taille moyenne en poids comprise entre 10 et 50 μm). Il n'est pas exclu que la répartition granulométrique soit bi-populée, avec une population fine, et une population plus grossière. Les particules peuvent notamment avoir une répartition
40 granulométrique :

- avec plus de 50% en poids des particules de taille comprise entre 0,5 et 10 μm , ou
 - avec plus de 50% en poids des particules de taille comprise entre 10 et 30 μm , de préférence entre 10 et 20 μm .
- 5 Une granulométrie très grossière peut notamment être difficile à stabiliser. Une granulométrie très fine peut être d'obtention contraignante.

La présente invention s'applique également aux cas où les particules solides d'ester d'acide gras précédemment décrites sont utilisées en combinaison avec d'autres particules, qu'elles
10 soient solides ou non solides, susceptibles de compléter la base lubrifiante. Dans un tel cas, ces particules solides d'ester d'acide gras constituent de préférence plus de 50%, plus préférentiellement plus de 75%, par exemple plus de 90% des particules solides de cire formant la base lubrifiante de la composition lubrifiante utilisée dans le procédé de tréfilage de l'invention. On préfère toutefois que ces particules solides d'ester d'acide gras constituent
15 la totalité des particules solides de cire formant la base lubrifiante.

b) Composé amphiphile

Selon un mode de réalisation préféré, est associé à l'ester d'acide gras précédemment décrit
20 un composé amphiphile tel qu'un tensioactif permettant d'améliorer la dispersion dans l'eau des particules solides d'ester. Un tel composé peut contribuer à stabiliser les particules solides (empêchant par exemple une décantation qui affecterait l'efficacité ou nécessiterait des moyens d'agitation supplémentaires et pouvant interférer avec le processus de mise en forme). Il peut également contribuer à optimiser l'efficacité de la lubrification.

25 Le composé amphiphile est de préférence hydrosoluble. Par composé hydrosoluble, on entend un composé soluble en milieu aqueux, à 23°C, à une concentration de 1% en poids.

De préférence, le composé amphiphile est un tensioactif, choisi notamment dans le groupe
30 constitué par les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques et les mélanges de tels tensioactifs. Mais il n'est pas exclu d'utiliser des composés plus complexes comme des polymères à blocs différents de copolymères à blocs d'oxydes d'alkylènes (ces derniers sont classiquement classifiés comme tensioactifs) ou des copolymères peignes. Les tensioactifs sont généralement des composés amphiphiles de
35 relativement faibles masses moléculaires (par exemple inférieures à 1000 g/mol) et/ou des polyalcoylats.

A titre d'exemples de tensioactifs anioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter:

- les acides alkylsulfoniques, les acides arylsulfoniques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, et dont la fonction acide est partiellement ou totalement salifiée, comme les acides alkylsulfoniques en C₈-C₅₀, plus particulièrement en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂, les acides benzènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques, substitués par un à trois groupements alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆, et/ou alcényles en C₂-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆ ;
- les mono- ou diesters d'acides alkylsulfosucciniques, dont la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements hydroxylés et/ou alcoxylés, linéaires ou ramifiés en C₂-C₄ (de préférence éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ;
- les esters phosphates choisis plus particulièrement parmi ceux comprenant au moins un groupement hydrocarboné saturé, insaturé ou aromatique, linéaire ou ramifié, comprenant 8 à 40, de préférence 10 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitués par au moins un groupement alcoxylé (par exemple éthoxylé, propoxylé, éthopropoxylé). En outre, ils comprennent au moins un groupe ester phosphate, mono- ou diestérifié de telle sorte que l'on puisse avoir un ou deux groupes acides libres ou partiellement ou totalement salifiés. Les esters phosphates préférés sont du type des mono- et diesters de l'acide phosphorique et de mono-, di- ou tristyrylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), ou de mono-, di- ou trialkylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), éventuellement substitué par un à quatre groupements alkyle ; de l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂ alcoxylé (éthoxylé ou éthopropoxylé); de l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, non alcoxylé ;
- les esters sulfates obtenus à partir d'alcools saturés, ou aromatiques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), et pour lesquels les fonctions sulfates se présentent sous la forme acide libre, ou partiellement ou totalement neutralisées. A titre d'exemple, on peut citer les esters sulfates obtenus plus particulièrement à partir d'alcools en C₈-C₂₀, saturés ou insaturés, pouvant comprendre 1 à 8 motifs alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ; les esters sulfates obtenus à partir de phénol polyalcoxylé, substitués par 1 à 3 groupements hydroxycarbonés en C₂-C₃₀, saturés ou insaturés, et dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 40 ; les esters sulfates obtenus à partir de mono-, di- ou tristyrylphénol polyalcoxylés dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés varie de 2 à 40.

Les tensioactifs anioniques peuvent être sous forme acide (il sont potentiellement anioniques), ou sous une forme partiellement ou totalement salifiée, avec un contre-ion. Le contre-ion peut être un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium, un alcalino-terreux, tel que le calcium, ou encore un ion ammonium de formule N(R)₄⁺ dans laquelle R, identiques ou

différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un atome d'oxygène.

5 A titre d'exemples de tensioactifs cationiques, on peut citer les amines grasses quaternaires, éventuellement polyalcoylées.

10 A titre d'exemples de tensioactifs zwitterioniques ou amphotères, on peut citer les bétaïnes (notamment les alkyl diméthylbétaïnes et les alkylamidoalkylbétaïnes comme les alkylamidopropyl diméthylbétaïnes), les amine oxydes (notamment les alkyl diméthylamine oxydes et les alkylamidoalkylamine oxydes comme les alkylamidopropyl diméthylamine oxydes), les sultaïnes, les dérivés de l'imidazoline, les amphopropionates.

A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques, on peut citer :

- 15 ○ les phénols polyalcoylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) substitués par au moins un radical alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₄-C₁₂, ou substitués par au moins un radical alkylaryle dont la partie alkyle est en C₁-C₆. Plus particulièrement, le nombre total de motifs alcoylés est compris entre 2 et 100. A titre d'exemple, on peut citer les mono-, di- ou tri (phényléthyl) phénols polyalcoylés, ou les nonylphénols
- 20 polyalcoylés. Parmi les di- ou tristyrylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, on peut citer, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 10 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 8 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé,
- 25 contenant 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 20 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé phosphaté, contenant 16 motifs oxyéthylénés ;
- 30 ○ les alcools ou les acides gras en C₆-C₂₂, éventuellement polyalcoylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés). Dans le cas où ils sont présents, le nombre des motifs alcoylés est compris entre 1 et 60 ;
- 35 ○ les triglycérides polyalcoylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) d'origine végétale ou animale. Ainsi conviennent les triglycérides issus du saindoux, du suif, de l'huile d'arachide, de l'huile de beurre, de l'huile de graine de coton, de l'huile de lin, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, de l'huile de pépins de raisin, de l'huile de poisson, de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile de colza, de l'huile de coprah,
- 40 de l'huile de noix de coco, et comprenant un nombre total de motifs alcoylés compris entre 1 et 60 ; le terme triglycéride éthoxylé vise aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par trans-estérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol ;

- les esters de sorbitan polyalcoylés (par exemple éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ;
- les copolymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀ ;
- les amines grasses, notamment en C₆-C₂₂, éventuellement polyalcoylées (par exemple éthoxylées, propoxylées, éthopropoxylées) ; dans le cas où ils sont présents, le nombre des motifs alcoylés peut être compris entre 1 et 60.

Peuvent notamment entrer dans la composition, seuls ou en mélanges ou associations :

- les tensioactifs non ioniques de type acides gras ou acides gras polyalcoylés (par exemple éthoxylés, propoxylés ou éthopropoxylés) (famille des Alkamuls® de Rhodia, à titre d'exemples les huiles de riçin éthoxylées : Alkamuls® OR36, Alkamuls® RC, Alkamuls® R81, Alkamuls® 696) ;
- les tensioactifs non ioniques de type alcool éthoxylés, ou éthoxy propoxylés, polyalkylène glycol, tels que la famille des produits Rhodasurf® de Rhodia, à titre d'exemple le Rhodasurf® LA/30, le Rhodasurf® ID5, le Rhodasurf® 860P ;
- les tensioactifs non ioniques aromatiques éthoxylés ou éthoxy propoxylés, à titre d'exemple la famille des produits Igepal® de Rhodia ;
- les tensioactifs de type copolymères à blocs éthoxy ou éthoxy propoxylés, par exemple la famille des produits Antarox® de Rhodia, comme Antarox® B848, Antarox® PLG 254, Antarox® PL122, Antarox® SC138 ;
- les tensioactifs anioniques, tels que les sulfonates, sulfonates aliphatiques, sulfonates portant des groupements ester ou amide tels que les isothionates (sulfoester), taurates (sulfoamides), sulfosuccinates, sulfosuccinamates, ou encore les sulfonates ne portant pas de groupements amide ou ester tels que les alkyldiphényoxide disulfonates, alkyl naphtalène sulfonates, naphtalène/formaldéhyde sulfonates avec par exemple les dodécyle benzène sulfonates (famille des produits Rhodacal® de Rhodia, comme par exemple le Rhodacal® 60BE ;
- les esters de phosphate, par exemple la famille des Rhodafac® de Rhodia comme le Rhodafac® PA17, le Rhodafac® MB ;
- les composés à base de styrylphénol tels que les distyrylphénols, tristyrylphénols, qui peuvent être éthoxylés ou éthoxy propoxylés, phosphatés, sulfatés, par exemple la famille des produits Soprophor® de Rhodia comme le Soprophor® DSS7, le Soprophor® BSU, le Soprophor 3D33, le Soprophor 4D384, le Soprophor® 796P ;
- les tensioactifs dérivés des terpènes, par exemple la famille des produits Rhodoclean® de Rhodia ;
- les amines grasses éthoxylées, par exemple la famille des produits Rhodameen® de Rhodia.

Selon un mode de réalisation préférentiel, on utilise un tensioactif du type non ionique ou un mélange de tels tensioactifs non ioniques, pour minimiser notamment les interactions possibles avec l'eau de la dispersion et ses éventuels ions parasites.

- 5 Plus préférentiellement, le tensioactif non ionique est choisi dans le groupe constitué par les phénols polyalcoylés, les alcools ou les acides gras en C₆-C₂₂ éventuellement polyalcoylés, les esters de sorbitan polyalcoylés, les polymères blocs polyoxyalkylénés, et les mélanges de tels composés.
- 10 Avantageusement le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les copolymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀, les di- ou tristyrylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, les amines grasses éventuellement polyalcoylées et les mélanges de tels composés.
- 15 Plus particulièrement, le tensioactif est un copolymère à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀, notamment un copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène.

Un tel copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène peut notamment répondre à la structure de formule :



dans laquelle :

- 25
- OE est un groupe oxyde d'éthylène ; p et p', identiques ou différents, sont des nombres moyens compris dans un domaine de 2 à 1000, et
 - OP est un groupe optionnel oxyde de propylène ; p'' est un nombre moyen compris dans un domaine de 2 à 1000.

30 La rapport en poids entre les groupes OE et OP peut notamment être comprise entre 90/10 et 10/90, par exemple dans un domaine de 70/30 à 40/60. Le nombre total d'unités OE et OP peut notamment être compris entre 20 et 500, par exemple dans un domaine de 50 à 200. A titre d'exemple, on peut notamment utiliser le tensioactif Antarox® SC138 commercialisé par

35 Rhodia.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le rapport massique entre le composé amphiphile et les particules solides d'ester est compris entre 1/100 et 10/100, de préférence dans un domaine de 2,5/97,5 à 7,5/92,5.

40

Ainsi, typiquement la dispersion aqueuse peut comporter entre 0,01% et 0,6%, plus préférentiellement de 0,02 à 0,3%, notamment de 0,05% à 0,25% de composé amphiphile (% en poids).

5 c) Additif extrême-pression

Selon un mode de réalisation préférentiel, la dispersion aqueuse comporte un additif type "extrême-pression", destiné usuellement à améliorer encore la lubrification sous les conditions les plus sévères de température et préserver un film lubrifiant entre le fil et la
10 filière.

L'additif extrême-pression est de préférence hydrosoluble. Par composé hydrosoluble, on entend un composé soluble en milieu aqueux, à 23°C, à une concentration de 1% en poids.

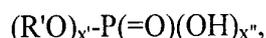
15 Ce dernier pourra être éventuellement à caractère amphiphile, dans ce cas utilisé par exemple en remplacement ou en complément du composé amphiphile ou tensioactif décrit au paragraphe b) qui précède.

Bien qu'un additif extrême-pression se soit révélé, de manière inattendue, non indispensable
20 dans la dispersion aqueuse utilisée conformément à l'invention, on pense qu'un tel additif, particulièrement un ester phosphate, peut toutefois être favorable, au moins dans certains cas, à la dispersion des particules et donc à la lubrification, sans agir pour autant selon un mécanisme de lubrification extrême-pression classique.

25 Préférentiellement, l'additif extrême-pression est un additif extrême-pression à base de soufre et/ou de phosphore. Par exemple la dispersion aqueuse peut comprendre une association d'un composé amphiphile tel qu'un tensioactif, non phosphoré et/ou non souffré, avec un additif extrême-pression amphiphile phosphoré ou souffré.

30 L'additif extrême-pression est notamment choisi dans le groupe constitué par les esters phosphates, éventuellement polyalcoylés, les phosphonates, les sulfates, les sulfures, les polysulfures et les mélanges de ces composés.

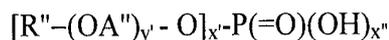
Plus préférentiellement, l'additif extrême-pression est un ester phosphate. L'ester phosphate
35 peut notamment être un composé de formule :



40 dans laquelle le groupe R' représente un groupe hydrocarboné éventuellement polyalcoylé, x' et x'' étant égaux à 1 ou 2, à la condition que la somme de x' et x'' soit égale à 3. Le groupe R' peut notamment être un groupe alkyle, alkylaryle, polyalkylaryle, (polyarylalkyl)aryle (les

groupes alkyle pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés), en C₁-C₃₅, de préférence en C₅-C₃₀ (sans compter le nombre d'atomes de carbones des éventuels polyalcoylats) ; en ce qui concerne les composés polyalcoylés, il peut s'agir de composés polyéthoxylés ; le degré d'alcoylation peut notamment être compris dans un domaine de 1 à 80, de préférence de 1 à 15.

De préférence, l'ester phosphate correspond à la formule suivante :



formule dans laquelle les groupes R'' identiques ou non représentent un radical hydrocarboné comprenant 1 à 30 atomes de carbone ; les groupes A'' identiques ou non représentent un alkylène linéaire ou ramifié comportant 2 à 4 atomes de carbone ; y' qui est une valeur moyenne est compris dans un domaine de 0 à 100 ; x' et x'' sont égaux à 1 ou 2, à la condition que x' + x'' soit égal à 2.

Plus particulièrement, R' et R'' représentent un radical hydrocarboné contenant 1 à 30 atomes de carbone, aliphatique, cycloaliphatique, saturé ou insaturé, ou aromatique. De préférence, les radicaux R' et R'', identiques ou différents, sont des radicaux alkyles ou alcényles portant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, linéaires ou ramifiés, contenant 8 à 26 atomes de carbone. A titre d'exemples de tels radicaux, on peut citer notamment les radicaux stéaryle, oléyle, linoléyle, et linolényle. En outre, les radicaux R' et R'', identiques ou non, peuvent être des radicaux aromatiques portant des substituants alkyle, arylalkyle, ou alkylaryle ; ces radicaux comprenant 6 à 30 atomes de carbone. A titre d'exemples de tels radicaux, on peut citer entre autres les radicaux nonylphényle, mono-, di- et tri-styrylphényle.

Plus particulièrement, les groupements OA'', identiques ou non, correspondent à un radical oxyéthyléné, oxypropyléné, oxybutyléné, ou leurs mélanges. De préférence, ledit groupement correspond à un radical oxyéthyléné et/ou oxypropyléné. Quant à la valeur de y, moyenne, elle est comprise de préférence dans un domaine de 0 à 80.

Des additifs extrême-pression utiles sont notamment commercialisés par Rhodia sous les dénominations Lubrhophos® et Rhodafac®.

On mentionne que les additifs extrême pression sont de préférence présents dans la formulation sous forme salifiée, neutralisée. La neutralisation peut être obtenue à l'aide de toute base organique ou minérale. On peut notamment utiliser des amines organiques, par exemples des amines grasses éventuellement polyalcoylées. On donne plus de détails ci-après.

Le taux d'additif extrême pression dans la dispersion aqueuse est préférentiellement compris entre 0,01% et 5%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,1 à 2% (% en poids).

d) Autres additifs

5

Comme mentionné plus haut la dispersion aqueuse peut comprendre au moins une base. La base est de préférence hydrosoluble. Par hydrosoluble, on entend des composés solubles en milieu aqueux, à 20°C, à une concentration de 1% en poids. A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les hydroxydes, hydroxycarbonates, carbonates, bicarbonates, de métal alcalin, l'ammoniaque.

10

De préférence, les bases employées sont des bases organiques qui sont plus particulièrement choisies parmi les amines ou polyamines primaires, secondaires ou tertiaires, comprenant au moins un radical hydrocarboné présentant 1 à 40 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyles, et/ou un ou plusieurs groupements alcoylés. Lesdits groupements alcoylés sont de préférence des motifs éthoxylés. De plus, le nombre de motifs alcoylés, s'ils sont présents, est inférieur ou égal à 100.

15

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, lorsque les amines présentent au moins deux fonctions amines, lesdites fonctions sont séparées deux à deux par un nombre d'atomes de carbone de 2 à 5. A titre d'amines convenables, on peut citer la monoéthanolamine, la diéthanolamine, l'éthylènediamine, l'aminoéthyléthanolamine, l'aminométhylpropanolamine. Les amines grasses polyalcoylées peuvent aussi être mises en œuvre en tant que base organique, comme par exemple celles commercialisées par Rhodia sous la dénomination Rhodameen® CS20.

20

25

La dispersion aqueuse utilisée selon l'invention peut comprendre d'autres composés souvent usuellement présents dans les compositions lubrifiantes aqueuses. Il peut s'agir par exemple d'additifs anti-mousse, d'additifs anti-corrosion, d'additifs anti-tartre, d'agents conservateurs, des agents de modification du pH, des tampons, etc.

30

I-2. Préparation de la dispersion aqueuse

La dispersion aqueuse peut être préparée par tout procédé connu de l'homme du métier, par exemple par simple mélangeage de ses différents constituants.

35

La dispersion aqueuse peut être également obtenue par dilution d'une formulation concentrée dans de l'eau. La dilution peut par exemple être de 0,5 à 18 parts, de préférence de 1 à 6 ou 10 parts de formulation concentrée pour 100 parts d'eau. La proportion en poids des

40

particules solides dans la formulation concentrée peut être supérieure à 6%, de préférence supérieure à 10%, par exemple de 20 à 35%.

5 Si un additif extrême-pression est présent, la formulation concentrée peut comprendre entre 0,1% et 50% en poids d'additif extrême-pression, de préférence de 1% à 20%. Typiquement, la formulation concentrée peut comprendre entre 0,1% et 6%, de préférence de 0,2% à 3%, par exemple de 0,5% à 2,5% du composé amphiphile.

10 Une partie des constituants ou autres additifs peut être éventuellement ajoutée après la dilution ou lors de la dilution.

15 La formulation concentrée peut être préparée par exemple à partir de l'ester d'acide gras sous forme solide, sous forme d'écaillés, de poudre grossière, de granulés, ou de paillettes, couramment disponibles dans le commerce.

Pour obtenir la dispersion des particules on peut notamment procéder soit par broyage suivi d'une dispersion dans l'eau, soit d'une émulsification à chaud dans l'eau puis refroidissement.

20 Le procédé de préparation de la formulation concentrée peut comprendre notamment une étape dans laquelle on mélange au moins une partie du composé amphiphile avec des particules solides ou liquides de l'ester d'acide gras, les particules et/ou le composé amphiphile étant le cas échéant préalablement dilués dans l'eau.

25 Le broyage peut être effectué par toute technique connue. Un broyage à froid est préféré, notamment pour limiter les échauffements et la fusion de l'ester d'acide gras. Un broyage par jet d'air refroidi permet d'obtenir des poudres, par exemple de granulométrie centrée sur 15 à 20 μm . On peut notamment opérer un broyage à l'aide de broyeurs disponibles auprès de la société Micro-Macinazione. La poudre obtenue peut ensuite être incorporée lentement sous agitation (par exemple pâle 4 pans inclinés, 200-400 tours/min) dans une solution aqueuse du
30 composé amphiphile.

L'émulsification à chaud est particulièrement adaptée pour obtenir une granulométrie fine. On peut ainsi mélanger de l'eau (par exemple environ 70%) et l'ester d'acide gras sous forme solide (par exemple environ 30%) et porter le mélange au-delà du point de fusion de l'ester.
35 Ceci peut par exemple être effectué dans un outil d'émulsification présentant un système de mélange de type rotor/stator, par exemple l'outil "Koruma Disho 100/45". La vitesse du rotor permet de contrôler l'énergie engagée dans le système, et de contrôler la taille des gouttelettes d'ester formées. Une fois l'émulsion obtenue, elle est diluée dans de l'eau froide jusqu'à obtenir la concentration désirée en ester. La solidification des gouttelettes se produit
40 alors, et la dispersion de particules solides est obtenue. De manière préférentielle le

refroidissement est brutal, non contrôlé, sans rampe de cristallisation. On peut par exemple par cette méthode, obtenir des particules de taille d'environ 0,3 µm, 1 µm ou encore 10 µm. L'ajout du composé amphiphile, le cas échéant, peut être utile pour assurer la stabilité de la dispersion une fois refroidie ; on peut l'ajouter lors de l'étape d'émulsification, ou après.

5

Il est à noter qu'un procédé par émulsification à chaud n'est pas adapté à la préparation de formulations à base d'une cire présentant un point de fusion trop élevé, bien supérieur à la température d'ébullition de l'eau, à pression atmosphérique. C'est le cas par exemple des dispersions aqueuses à base d'EBS (utilisées selon l'art antérieur).

10

Selon des modes particuliers de réalisation, la dispersion et/ou la formulation concentrée est substantiellement exempte de particules de paraffines à chaîne droite, de préférence de paraffines en général, à point de fusion supérieur ou égal à 71°C ou de leurs dérivés halogénés, associées à de l'huile de ricin sulfonée et/ou à un mélange d'acide C₄-C₁₈ alkényle succinique. Selon des modes plus particuliers de réalisation, la dispersion et/ou la formulation concentrée est substantiellement exempte de particules de paraffines à chaîne droite, à point de fusion supérieur ou égal à 71°C ou de leurs dérivés halogénés, associées à un tensioactif anionique. Par "substantiellement exempte", on entend moins de 3%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,1%, de préférence moins de 0,01%, en poids de paraffine, de préférence pas du tout.

20

I-3. Utilisation des compositions lubrifiantes dans un procédé de tréfilage humide

Comme déjà indiqué, l'invention concerne également un procédé de tréfilage humide pour l'obtention d'un fil d'acier destiné au renforcement d'un bandage pneumatique, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

25

- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;
- étirer ledit fil à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse, jusqu'à un diamètre final prédéterminé inférieur à 0,5 mm,

30

et étant caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse répond à la définition principale ainsi qu'aux caractéristiques préférentielles énoncées précédemment.

35

De préférence, le fil d'acier de départ a un diamètre supérieur à 0,8 mm, par exemple compris entre 0,8 et 2,0 mm. Le diamètre final prédéterminé est préférentiellement inférieur à 0,45 mm, par exemple compris dans un domaine de 0,1 à 0,4 mm.

Le nombre de filières est préférentiellement compris entre 10 et 40, par exemple compris dans un domaine de 15 à 30. Le taux de réduction de section par filière est typiquement compris entre 3% et 25%.

5 De manière connue, toutes les filières et donc le fil lui-même en cours de tréfilage sont immergés dans un bain dit de tréfilage, à l'exception de la dernière filière qui peut selon les cas être immergée ou à l'air libre. Le fil est lubrifié et refroidi par le bain de tréfilage, lui-même refroidi par une circulation d'eau couplée à un échangeur thermique. La température en fonctionnement du bain est de préférence inférieure à 40°C.

10

La vitesse de tréfilage, c'est-à-dire la vitesse en sortie de dernière filière (égale à la vitesse d'enroulement du fil fin tréfilé), est préférentiellement comprise entre 5 et 25 m/s (mètres par seconde), par exemple dans un domaine de 10 à 20 m/s.

15 L'invention est mise en œuvre sur des fils en acier, plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone désigné ci-après par "acier au carbone", ou encore en acier inoxydable (par définition, acier comportant au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer). Mais il est bien entendu possible d'utiliser d'autres aciers.

20 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%. Elle est plus préférentiellement comprise entre 0,6% et 1,0% (% en poids d'acier), notamment entre 0,68% et 0,95% ; une telle teneur représentant un bon compromis entre les propriétés mécaniques requises et la faisabilité des fils.

25

Il est à noter que dans les applications où les plus hautes résistances mécaniques ne sont pas nécessaires, on pourra utiliser avantageusement des aciers au carbone dont la teneur en carbone est comprise entre 0,50% et 0,68%, notamment varie de 0,55% à 0,60%, de tels aciers étant finalement moins coûteux car plus faciles à tréfiler. Un autre mode de réalisation
30 de l'invention peut consister aussi, selon les applications finales visées, à utiliser des aciers à faible teneur en carbone, comprise par exemple entre 0,2% et 0,4%, en raison notamment d'un coût plus bas et d'une plus grande facilité de tréfilage.

L'invention s'applique à un procédé de tréfilage humide pour l'obtention de tout type de fil fin
35 d'acier Steelcord, qu'il soit à résistance standard (dit NT pour "*Normal Tensile*"), haute résistance (dit HT pour "*High Tensile*"), très haute résistance (dit SHT pour "*Super High Tensile*") comme ultra-haute résistance (dit UHT pour "*Ultra High Tensile*").

Les fils fins obtenus par le procédé de tréfilage de l'invention ont une résistance en traction
40 (notée Rm) qui est de préférence supérieure à 2000 MPa, par exemple comprise entre 2000 et

4000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2800 MPa, par exemple entre 2800 MPa et 4500 MPa. L'homme du métier sait comment fabriquer des fils d'acier présentant une telle résistance, en ajustant notamment la teneur en carbone de l'acier et/ou les taux d'érouissage de ces fils.

5

L'acier utilisé, qu'il s'agisse par exemple d'un acier au carbone ou d'un acier inoxydable, peut être un acier dit "clair" (c'est-à-dire non revêtu) ou être revêtu d'une couche métallique améliorant par exemple les propriétés de mise en œuvre du fil d'acier, ses propriétés d'usage voire celles de tout câble ou pneumatique auxquels il est destiné, telles que par exemple les propriétés d'adhésion, de résistance à la corrosion ou encore de résistance au vieillissement.

10

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'acier utilisé est recouvert de zinc ou d'un alliage de zinc, en particulier de laiton (alliage Zn-Cu) ; on rappelle que lors du procédé de tréfilage des fils, le revêtement de laiton ou de zinc est bien connu pour faciliter le tréfilage du fil, ainsi que le collage du fil avec le caoutchouc. Mais les fils pourraient être recouverts d'une fine couche métallique autre qu'une couche de laiton ou de zinc, voire d'une seconde couche utilisée en complément de la première, ayant par exemple pour fonction d'améliorer la résistance à la corrosion de ces fils et/ou leur adhésion au caoutchouc, par exemple une fine couche de Co, Ni, Al, d'un alliage de deux ou plus des composés Cu, Zn, Al, Ni, Co, Sn.

15

20

I-4. Utilisation des fils fins tréfilés pour la fabrication d'un bandage pneumatique

Les fils d'acier Steelcord obtenus par le procédé de tréfilage de l'invention peuvent être ensuite assemblés, par exemple câblés ou retordus ensemble, voire utilisés tels quels pour former des éléments de renforcement (or "renforts") métalliques qui sont destinés à la fabrication et au renforcement de bandages pneumatiques pour véhicules automobiles.

25

Ainsi, la présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de bandage pneumatique comportant du caoutchouc et au moins un élément de renforcement en acier, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

30

- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;
- étirer ledit fil d'acier à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse telle que définie précédemment, jusqu'à l'obtention d'un fil fin de diamètre inférieur à 0,5 mm ;
- optionnellement assembler une pluralité de fils fins ainsi obtenus pour l'obtention d'un assemblage de fils fins ;

35

- incorporer ledit fil fin et/ou ledit assemblage en tant qu'élément de renforcement métallique, tel quel ou préalablement incorporé à du caoutchouc à l'état cru, à la structure d'un bandage pneumatique en cours de fabrication ;
- réaliser la cuisson du bandage pneumatique une fois sa structure terminée.

5

De préférence, un acier au carbone est utilisé, sa teneur en carbone étant de préférence comprise entre 0,4% et 1,2%, notamment entre 0,5% et 1,1%. De préférence, le fil d'acier de départ a un diamètre supérieur à 0,8 mm, par exemple compris dans un domaine de 0,8 à 2,0 mm. Le diamètre final prédéterminé est préférentiellement inférieur à 0,45 mm, par exemple
10 compris dans un domaine de 0,1 à 0,4 mm. Le nombre de filières est préférentiellement compris entre 10 et 40, par exemple compris dans un domaine de 15 à 30. Le taux de réduction de section par filière est typiquement compris entre 3% et 25%. La vitesse de tréfilage est préférentiellement comprise entre 5 et 25 m/s, par exemple dans un domaine de 10 à 20 m/s. Les fils fins obtenus par tréfilage, avant assemblage, ont une résistance en
15 traction R_m qui est de préférence supérieure à 2000 MPa, par exemple comprise entre 2000 et 4000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2800 MPa, par exemple entre 2800 MPa et 4500 MPa.

L'étape optionnelle d'assemblage des fils fins unitaires sortant de l'opération de tréfilage, en
20 ligne ou non avec cette dernière, est typiquement une opération de câblage (c'est-à-dire sans torsion notable des fils unitaires) ou de retordage (c'est-à-dire avec torsion sur les fils unitaires) en vue d'obtenir ce que l'on a coutume d'appeler un câble d'acier (ou "*steel cord*"). Au cours de l'opération d'assemblage, de la gomme (composition de caoutchouc) à l'état cru peut être éventuellement incorporée à la structure interne de l'assemblage de fils fins, pendant
25 l'opération même d'assemblage des fils (par la technique dite de "gommage in situ") ou juste après ladite opération.

Les fils fins étirés ou les câbles (par exemple des câbles à couches ou à torons) peuvent être
30 "gommés" individuellement (c'est-à-dire gainés avec un composition de caoutchouc) ou bien "calandrés", c'est-à-dire pressés entre deux cylindres entre deux minces feuilles de composition de caoutchouc ; les câbles deviennent alors des nappes calandrées. Ces fils ou câbles gommés ou nappes calandrées (pour ces dernières, généralement découpées en lés de dimensions adaptées) sont destinés à tout ou partie du pneumatique, par exemple à son
sommet (notamment sa ceinture) et/ou son armature de carcasse et/ou sa zone bourrelets.

35

Le caoutchouc utilisé est de préférence un élastomère diénique choisi plus préférentiellement dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères de butadiène, les différents copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères. Un mode de réalisation plus
40 préférentiel consiste à utiliser un élastomère "isoprénique", c'est-à-dire un homopolymère ou

un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

- 5 La composition de caoutchouc est préférentiellement du type vulcanisable, c'est-à-dire qu'elle comporte un système dit de vulcanisation, c'est-à-dire à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et de divers accélérateurs ou activateurs de vulcanisation. Elle peut comporter également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les matrices de caoutchouc destinées à la fabrication de pneumatiques, tels que par exemple des charges
- 10 renforçantes, des agents anti-vieillessement, des antioxydants, des agents plastifiants ou des huiles d'extension, des agents de mise en œuvre, des agents antiréversion, des résines renforçantes, des systèmes promoteurs d'adhésion connus du type sels métalliques par exemple, notamment sels de cobalt ou de nickel.
- 15 Une fois la structure (ou construction) du pneumatique terminée, ce dernier à l'état cru (c'est-à-dire comportant encore le caoutchouc non l'état cru), est soumis de manière connue à une opération finale de cuisson (réticulation ou vulcanisation), généralement dans un moule sous forte pression et à haute température (par exemple à 150°C pendant une dizaine de minutes).

20

II. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

II-1. Préparation des dispersions aqueuse (formulations concentrées)

25

a) Matières premières utilisées :

- EGDS : Alkamuls® EGDS de Rhodia ; écailles d'EGDS à plus de 98% en poids ;
- EBS : grade WAXSO MK, micronisé de diamètre médian 15 µm de la société SOGIS
- 30 - Paraffine: produit Sigma Aldrich sous No 327204 ; hydrocarbures saturés linéaires, de point de fusion d'environ 55°C ;
- SC138 : Antarox® SC138 de Rhodia ; copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène (solide) ;
- 35 - S40 : Soprophor® S40 de Rhodia ; tristyrylphénol éthoxylé (solide) ;
- DSS7 : Soprophor® DSS7 Rhodia ; distyrylphénol éthoxylé sulfaté (pâte visqueuse) ;
- CS20 : Rhodameen® CS20 de Rhodia ; amine grasse éthoxylée (liquide) ;
- EP: ester-phosphate en C₁₂-C₁₈ éthoxylé de la gamme de produits Rhodafac® de Rhodia.

40

Les formulations concentrées expérimentales, correspondant aux dispersions aqueuses sous forme diluée C-2 à C-13 utilisées dans les essais de tréfilage qui suivent, sont données dans le tableau 1 ci-dessous (concentrations en % en poids de matière sèche) :

5

Tableau 1

Composition	Cire	Tensioactif	EP	Procédure de préparation	Granulométrie
C-2	EBS - 10%	SC138 - 0.5 %	/	Procédure 1	15 µm
C-3	Paraffine - 10%	SC138 - 0.5 %	/	Procédure 2	5 µm
C-4	EGDS - 10%	SC138 - 0.5 %	/	Procédure 3	15 µm
C-5	EBS - 10%	SC138 - 0.5 %	0.5 %	Procédure 1	15 µm
C-6	Paraffine - 10%	SC138 - 0.5 %	0.5 %	Procédure 2	5 µm
C-7	EGDS - 10%	SC138 - 0.5 %	0.5 %	Procédure 3	15 µm
C-8	EGDS - 10%	S40 - 0.5 %	/	Procédure 3	15 µm
C-9	EGDS - 10%	DSS7 - 0.5 %	/	Procédure 3	15 µm
C-10	EGDS - 10%	CS20 - 0.5 %	/	Procédure 3	15 µm
C-11	EBS - 10%	S40 - 0.5 %	/	Procédure 1	15 µm
C-12	EBS - 10%	DSS7 - 0.5 %	/	Procédure 1	15 µm
C-13	EBS - 10%	CS20 - 0.5 %	/	Procédure 1	15 µm

b) Procédures de préparation :

- 10 Toutes les formulations sont à pH 8-9. En fin de procédure, le pH est ajusté si nécessaire à l'aide de diéthanolamine ou d'acide phosphorique.

Les granulométries indiquées sont mesurées sur un appareil Horiba LA-910 (diffusion de lumière), avec un indice optique relatif des particules dispersées : 1.07-0.00i. La mesure est
15 une moyenne en volume (c'est-à-dire en poids) sur la répartition granulométrique.

Les formulations concentrées préparées sont de 60 kg (poids total) dont :

- 10% en poids de particules solides dispersées ;
- 20 - 5% en poids de tensioactif par rapport aux particules solides, soit 0,5% de tensioactif par rapport à la formulation concentrée totale ;
- lorsqu'un ester phosphate est ajouté (C-5, C-6 et C-7) : 5% en poids d'EP par rapport aux particules dispersées, soit 0,5% d'EP par rapport à la formulation concentrée totale.

25

Procédure 1

On prépare une solution aqueuse du tensioactif, puis on introduit l'EBS dans la solution aqueuse, sous agitation modérée (Moteur d'agitation de type Rayneri, 200 tours/min). Si un additif extrême-pression est mis en œuvre, celui-ci est ajouté en dernier sous forme d'une solution aqueuse concentrée, dont le pH est ajusté entre 8 et 9 par ajout de diéthanolamine, sous agitation modérée (Moteur Rayneri, 200 tours/min). Toutes les opérations sont effectuées à température ambiante (23°C).

Procédure 2

10

On prépare une solution aqueuse du tensioactif que l'on porte à une température de 10°C supérieure à la température de fusion de la cire utilisée. On introduit alors sous agitation/broyage la cire fondue (à une température de 10°C supérieure à la température de fusion de la cire utilisée) dans la solution de tensioactif. Cette opération est menée dans un appareil de type Koruma Disho 100/45. La taille de l'émulsion formée dépend de la concentration en tensioactif, de la vitesse (de 1000 à 3000 tours/min) et du temps de broyage. La composition en cire de cette émulsion est de 30%. La taille des gouttelettes de cire fondue peut être ajustée entre 0,2 µm et 10 µm environ.

L'émulsion est alors diluée d'un facteur trois dans de l'eau froide (5°C), assurant simultanément la trempe de l'émulsion (et la solidification des gouttelettes de cire) et la dilution à une concentration de 10% en cire. Selon la quantité de tensioactif utilisée pour la fabrication de l'émulsion, du tensioactif est ajouté dans l'eau de dilution afin d'avoir une composition totale en tensioactif correcte. Cette opération est menée dans une cuve refroidie par eau, sous agitation modérée (Moteur Rayneri, 200 tours/min).

Si un additif extrême pression est mis en œuvre, celui-ci est ajouté en dernier sous forme d'une solution aqueuse concentrée, dont le pH est ajusté entre 8 et 9 par ajout de diéthanolamine, sous agitation modérée (Moteur Rayneri, 200 tours/min).

30

Procédure 3

On broie les écailles d'EGDS à l'aide d'un broyeur à jet d'air à 0°C de la société Micro-Macinazione. L'énergie de broyage (pression et débit d'air) et le débit d'EGDS sont réglés de manière à obtenir la granulométrie indiquée. On obtient des particules d'EGDS de taille comprise entre 10 et 15 µm.

On prépare une solution aqueuse du tensioactif, puis on introduit les particules d'EGDS dans la solution aqueuse, sous agitation modérée (Moteur Rayneri, 200 tours/min). Si un additif extrême-pression est mis en œuvre, celui-ci est ajouté en dernier sous forme d'une solution

40

aqueuse concentrée, dont le pH est ajusté entre 8 et 9 par ajout de diéthanolamine, sous agitation modérée (Moteur Rayneri, 200 tours/min). Les opérations de mélangeage sont effectuées à température ambiante (23°C).

5 II-2. Essais de tréfilage

Les exemples de réalisation qui suivent démontrent que, comparativement à des solutions connues utilisant elles aussi des dispersions aqueuses à titre de composition lubrifiante, l'utilisation conforme à l'invention conduit de manière inattendue à un compromis de propriétés supérieur, ceci même en présence d'une composition lubrifiante de formulation particulièrement simple.

Dans ces exemples, on fabrique par tréfilage humide des fils fins Steelcord en acier au carbone (type NT) revêtus de laiton.

15 Hormis la formulation du lubrifiant de tréfilage, ces fils sont préparés de manière connue, en partant par exemple de fils machine (diamètre 5 à 6 mm) en acier au carbone (taux de carbone d'environ 0,7%), que l'on écrouit tout d'abord par tréfilage (à sec), jusqu'à un diamètre intermédiaire voisin de 1,5 mm et une résistance d'environ 1100 MPa.

20 Après traitement thermique puis dépôt d'un revêtement de laiton (par exemple à 64% de cuivre) sur ces fils intermédiaires, on effectue sur chaque fil un écrouissage dit "final" par tréfilage à froid en milieu humide, à travers une série de filières (une vingtaine au total) dont le diamètre décroît progressivement (taux de réduction de section par filière compris entre 25 3% et 25%), pour l'obtention d'un diamètre final de 0,28 mm.

La composition lubrifiante de tréfilage, dans laquelle sont de manière connue immergés les filières et le fil en formation, se présente dans tous les exemples sous forme d'une dispersion aqueuse, l'une d'entre elles dite "commerciale" et plusieurs autres expérimentales, ces 30 dernières étant en conformité ou non avec l'invention.

La composition lubrifiante dite commerciale est réalisée à partir d'une formulation aqueuse concentrée "Supersol® 4419T" disponible auprès de Rhodia, comprenant des particules à base d'EBS. Elle est utilisée comme témoin. Par souci de simplification on l'appelle 35 "formulation commerciale" ou "lubrifiant commercial". Outre les particules d'EBS, cette formulation commerciale concentrée comprend divers additifs usuels, notamment un tensioactif et un additif extrême-pression du type ester-phosphate.

Les autres dispersions expérimentales testées comportent, à une concentration de 1% en 40 poids, des particules solides des composés (cires) qui suivent :

- EGDS (éthylène glycol distéarate) ;
- EBS (éthylène bis-stéaramide) ;
- paraffine.

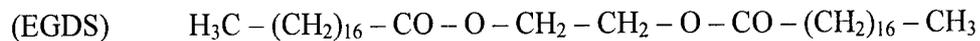
5

Comme expliqué en détail ci-après, ces dispersions aqueuses sont stabilisées par différents tensioactifs commerciaux connus, elles peuvent contenir dans certains cas un additif extrême-pression du type ester-phosphate.

10 Les dispersions expérimentales sont préparée par dilution (jusqu'à une concentration en poids de particules solides de 1%) dans de l'eau de formulations concentrées expérimentales, dont des détails de compositions et de préparation ont été donnés au paragraphe qui précède.

On rappelle ci-dessous, pour comparaison, les formules de l'EGDS et de l'EBS :

15



20

La performance en lubrification dans la machine de tréfilage humide est caractérisée par deux paramètres :

- 25 - la perte de laiton (exprimée en pourcentage de la masse de laiton initialement déposée) est mesurée par différence entre la masse déposée sur le fil de diamètre intermédiaire et la masse mesurée sur le fil fin final (en sortie de la dernière filière) ; on estime qu'une perte de laiton inférieure à 10% est l'indicateur d'une bonne qualité de lubrification ;
- 30 - l'usure filière est caractérisée indirectement, par mesure de l'augmentation du diamètre du fil au bout de 30 kg de fil fin tréfilé au diamètre théorique visé initialement.

Une lubrification efficace peut aussi être caractérisée par un coefficient de frottement faible, par exemple par un faible coefficient de frottement déterminé par des techniques de tribologie, notamment dans un contact de type EHD ("*Elasto Hydro Dynamique*"). Une lubrification efficace peut aussi être caractérisée par une faible usure, par exemple déterminée par des bilans de matière effectués lors d'études de tribologie, notamment dans un contact de type EHD, ou de type Falex.

Le fil fin obtenu est également caractérisé en traction afin de mesurer sa résistance mécanique maximum, notée Rm (mesurée selon la norme ISO 6892 de 1984, à partir de la courbe Force-Elongation du fil testé).

5 a) Essai 1

Dans ce premier essai, on compare au lubrifiant commercial "Supersol® 4419T" précité à base d'EBS (composition notée C-1), trois cires expérimentales (EBS, paraffine et EGDS), toutes trois stabilisées par un même agent tensio-actif connu ("Antarox® SC138" commercialisé par Rhodia) (compositions notées respectivement C-2 à C-4).

Seule l'utilisation de la composition C-4 est donc conforme à l'invention.

15 Le tableau 2 ci-dessous résume les résultats de tréfilage obtenus avec ces quatre compositions lubrifiantes.

Tableau 2

Lubrifiant :	Usure (μm pour 30 kg)	Rm (MPa)	Perte laiton (%)
C-1 (témoin)	0	2950	9
C-2 (EBS)	Fil non tréfilable	-	-
C-3 (paraffine)	Fil Non tréfilable	-	-
C-4 (EGDS)	0	2910	3

20 Tout d'abord, une comparaison des compositions expérimentales C-2, C-3 et C-4 fait ressortir clairement la supériorité de la cire EGDS comparée aux deux autres cires, puisque dans ces formulations très simplifiées, seule la composition C-4 se révèle apte à tréfiler une longueur significative de fil d'acier ; avec les deux autres compositions C-2 et C-3, il est tout simplement impossible de tréfiler (casse du fil avant même d'atteindre la vitesse nominale de tréfilage).

25 De manière inattendue, la composition C-4 révèle un excellent pouvoir lubrifiant puisque sont obtenus, malgré une formulation on ne peut plus simple (combinaison d'une cire et d'un tensioactif), des résultats équivalents en termes d'usure à ceux du lubrifiant commercial (témoin C-1) qui est quant à lui entièrement formulé, et même améliorés en ce qui concerne la perte de laiton.

30 On en déduit notamment que, contrairement à ce qui était couramment admis par l'homme du métier jusqu'ici, l'utilisation d'un additif type extrême-pression n'est pas nécessairement indispensable au tréfilage de fil d'acier type Steelcord ; c'est bien le cas pour la dispersion aqueuse utilisée conformément à l'invention.

35 b) Essai 2

Dans cet essai est reproduit l'essai 1 précédent en ajoutant cette fois, en plus du tensioactif (Antarox® SC138), un additif extrême-pression du type ester-phosphate en C₁₂-C₁₈ éthoxylé de la gamme de produits Rhodafac® commercialisée par Rhodia. Le lubrifiant commercial (Composition C-1) étant déjà formulé avec un additif ester-phosphate, aucun autre additif ne lui est ajouté.

Seule l'utilisation de la composition C-7 est conforme à l'invention.

10 Le tableau 3 ci-dessous résume les résultats de tréfilage obtenus avec ces quatre compositions lubrifiantes.

Tableau 3

Lubrifiant :	Usure (µm/30kg)	Rm (MPa)	Perte laiton (%)
C-1 (témoin)	0	2950	9
C-5 (EBS)	0	2825	5.8
C-6 (paraffine)	> 10	2835	4
C-7 (EGDS)	0	2835	5.4

15 Comparé au tableau 2 précédent, ce tableau 3 démontre que si l'additif extrême pression rend certes les formulations expérimentales (C-5 et C-6) à base de paraffine et surtout d'EBS aptes à tréfiler, cet additif n'apporte par contre aucune amélioration visible à la composition utilisée conformément à l'invention (comparer composition C-7 à composition C-4 de l'essai 1 précédent).

20

En d'autres termes, la composition C-7 selon l'invention, à base d'EGDS, s'avère insensible à la présence ou non de l'additif extrême-pression pour une bonne lubrification de filière. Ceci constitue un autre résultat remarquable et inattendu pour l'homme du métier.

25 c) Essai 3

Dans cet essai, on compare de nouveau les cires EGDS et EBS précédentes, cette fois en présence de quatre tensioactifs différents (tous commercialisés par la société Rhodia), comportant tous au moins un bloc polyoxyéthylène à titre de motif hydrophile et divers motifs hydrophobes :

- un tensioactif ("Antarox® SC138", solide), non ionique, du type copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène ;
- un tensioactif ("Soprophor® S40", solide), non ionique, du type tristyrylphénol éthoxylé, comportant du tristyrylphénol à titre de motif hydrophobe ;

- un tensioactif ("Soprophor® DSS7", pâte visqueuse), anionique, du type distyrylphénol éthoxylé sulfaté comportant du distyrylphénol à titre de motif hydrophobe ;
- un tensioactif ("Rhodameen® CS20", liquide) du type amine grasse éthoxylée comportant une chaîne aliphatique à titre de motif hydrophobe.

Aucun autre additif, en particulier additif extrême-pression, n'est utilisé dans les compositions expérimentales testées. Seules les compositions C-4 et C-8 à C-10 sont en conformité avec l'invention. Les compositions C-2 et C-4 ont déjà été testées dans l'essai 1 qui précède.

Le tableau 4 ci-dessous résume les résultats de tréfilage obtenus avec ces huit compositions lubrifiantes.

15

Tableau 4

Lubrifiant :	Usure ($\mu\text{m}/30 \text{ kg}$)	Rm (MPa)	Perte laiton (%)
C-4 (EGDS + SC138)	0	2930	3
C-8 (EGDS + S40)	4	2960	5.2
C-9 (EGDS + DSS7)	0.5	2880	4.5
C-10 (EGDS + CS20)	1.5	2895	5.2
C-2 (EBS + SC138)	Fil non tréfilable	-	-
C-11 (EBS + S40)	Fil non tréfilable	-	-
C-12 (EBS + DSS7)	Fil non tréfilable	-	-
C-13 (EBS + CS20)	>10	*	*

** non mesuré (fil obtenu hors tolérances)*

Les résultats de ce tableau 4 confirment clairement la meilleure performance de la cire EGDS comparativement à la cire EBS, ceci quel que soit le tensioactif qui lui est associé.

20

On note en outre que les compositions C-4, C-9 et C-10 (en conformité avec l'invention) donnent une excellente performance du point de vue industriel, avec un taux d'usure filière inférieur à 2 μm combiné à une perte de laiton inférieure à 10%. La meilleure composition lubrifiante (C-4) est celle à base d'EGDS et du copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène.

25

Pour l'EBS, quel que soit le tensioactif utilisé, la performance est soit inacceptable, soit médiocre (composition C-13).

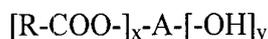
30

D'autres essais de tréfilage, conformes et non-conformes à l'invention, ont été conduits en partant d'un fil intermédiaire en acier à taux plus élevé de carbone (0,9%), de diamètre voisin de 1,3 mm (résistance Rm égale à environ 1200 MPa), pour l'obtention de fils type SHT de diamètre final 0,23 mm. Les résultats obtenus ont confirmé pleinement les résultats des essais 1 à 3 décrits précédemment.

REVENDICATIONS

- 5 1. Utilisation à titre de composition lubrifiante dans un procédé de tréfilage humide, pour l'obtention d'un fil d'acier destiné au renforcement d'un bandage pneumatique, d'une dispersion aqueuse comportant des particules solides d'un ester d'acide gras comportant de 5 à 40 atomes de carbone.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'acide gras comporte de 6 à 24 atomes de carbone
3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle l'acide gras comporte de 14 à 22, de préférence de 16 à 22 atomes de carbone.
- 15 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'ester d'acide gras dérive d'un diol ou d'un polyol.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'ester d'acide gras répond à la formule :
- 20

(I)



dans laquelle :

25

- R est un groupe alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ;
- A est un groupe hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de valence $x+y$;
- x est un nombre moyen de 1 à 5 ;
- 30 - y est un nombre moyen de 0 à 5 ;
- $x+y$ variant de 1 à 10, de préférence de 2 à 5.

30

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle l'ester est un diester répondant à la formule :

35

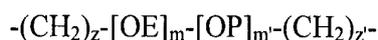
(II)



dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont des groupes alkyle, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, comportant de 4 à 39, de préférence de 5 à 23 atomes de carbone.

- 5 7. Utilisation selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle R, ou R^1 et R^2 respectivement, comportent de 13 à 21, de préférence de 15 à 21 atomes de carbone.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans laquelle le groupe divalent A répond à la formule :

10



dans laquelle :

- 15
- z et z', identiques ou différents, sont des nombres entiers de 1 à 10 ;
 - OE est un groupe optionnel oxyde d'éthylène ;
 - OP est un groupe optionnel oxyde de propylène ;
 - m et m', identiques ou différents, sont des nombres moyens compris dans un domaine de 0 à 100, de préférence de 0 à 10.

20

9. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle le diester répond à la formule :

(III)



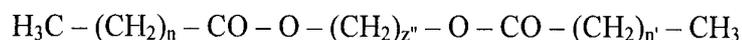
25

dans laquelle z'' est un nombre entier de 1 à 15, de préférence de 1 à 10.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le diester répond à la formule :

30

(IV)



dans laquelle :

- 35
- z'' est un nombre entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 4 ;
 - n et n', identiques ou différents, sont des entiers de 12 à 20, de préférence de 14 à 20.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, dans laquelle A est un alkylène choisi dans le groupe constitué par les groupes méthylène, éthylène, propylène, butylène et les mélanges de ces groupes.
- 5 12. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le diester est le distéarate d'éthylène glycol de formule :

(V)



10

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle la dispersion aqueuse comporte entre 0,05 et 6%, de préférence de 0,2 à 3% de particules d'ester (% en poids).
- 15 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle les particules d'ester ont une répartition granulométrique avec au moins 90% en poids des particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 50 μm .
- 15 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la dispersion aqueuse comporte en outre au moins un composé amphiphile.
- 20 16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle le composé amphiphile est un tensioactif.
- 25 17. Utilisation selon la revendication 16, dans laquelle le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques, non ioniques et les mélanges de tels tensioactifs.
- 30 18. Utilisation selon la revendication 17, dans laquelle le tensioactif est un tensioactif non ionique.
- 35 19. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle le tensioactif non ionique est choisi dans le groupe constitué par les phénols polyalcoxylés, les alcools ou les acides gras en C₆-C₂₂ éventuellement polyalcoxylés, les esters de sorbitan polyalcoxylés, les polymères blocs polyoxyalkylénés et les mélanges de tels composés.
- 40 20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle le tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les copolymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀, les di- ou tristyrylphenols éthoxylés et/ou propoxylés, les amines grasses éventuellement polyalcoxylées et les mélanges de tels composés.

- 5
21. Utilisation selon la revendication 20, dans laquelle le tensioactif est un copolymère à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'alkylène en C₃-C₁₀, de préférence un copolymère à blocs polyoxyéthylène et polyoxypropylène.
- 10
22. Utilisation selon la revendication 21, dans laquelle le copolymère à blocs est un copolymère de structure [OE]_p-[OP]_{p''}-[OE]_{p'}, où:
- OE est un groupe oxyde d'éthylène ; p et p', identiques ou différents, sont des nombres moyens compris dans un domaine de 2 à 1000, et
 - OP est un groupe optionnel oxyde de propylène ; p'' est un nombre moyen compris dans un domaine de 2 à 1000.
- 15
23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, dans laquelle le rapport massique entre le composé amphiphile les particules d'ester est compris entre 1/100 et 10/100, de préférence dans un domaine de 2,5/97,5 à 7,5/92,5.
- 20
24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle la dispersion aqueuse comporte un additif extrême-pression.
- 25
25. Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle l'additif extrême-pression est choisi parmi les additifs extrême-pression à base de soufre et/ou de phosphore.
26. Utilisation selon la revendication 25, dans laquelle l'additif extrême-pression est choisi dans le groupe constitué par les esters phosphates, les phosphonates, les sulfates, les (poly)sulfures et les mélanges de ces composés.
- 30
27. Utilisation selon la revendication 26, dans laquelle l'additif extrême-pression est un ester phosphate.
- 35
28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, dans laquelle la dispersion aqueuse comporte entre 0,01% et 5%, de préférence de 0,1 à 2% d'additif extrême-pression (% en poids).
29. Procédé de tréfilage humide pour l'obtention d'un fil d'acier destiné au renforcement d'un bandage pneumatique, comportant les étapes suivantes :
- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;

- étirer ledit fil à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une dispersion aqueuse, jusqu'à un diamètre final prédéterminé inférieur à 0,5 mm,
- 5 ledit procédé étant caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse répond à la définition donnée dans l'une quelconque des revendications 1 à 28 précédentes.
- 30.** Procédé de tréfilage selon la revendication 29, dans lequel le fil d'acier de départ a un diamètre supérieur à 0,8 mm.
- 10 **31.** Procédé selon les revendications 29 ou 30, dans lequel le diamètre final prédéterminé est inférieur à 0,45 mm.
- 32.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, dans lequel le nombre de
15 filières est compris entre 10 et 40.
- 33.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 32, dans lequel le taux de réduction de section par filière est compris entre 3% et 25%.
- 20 **34.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 33, dans lequel la vitesse de tréfilage est comprise entre 5 et 25 mètres par seconde.
- 35.** Procédé de fabrication d'un bandage pneumatique comportant du caoutchouc et au moins un élément de renforcement en acier, ledit procédé comportant les étapes
25 suivantes :
- partir d'un fil d'acier ayant un diamètre supérieur à 0,6 mm ;
 - étirer ledit fil d'acier à travers une série de filières de diamètre décroissant, en présence d'une composition lubrifiante se présentant sous la forme d'une
30 dispersion aqueuse répondant à la définition donnée dans l'une quelconque des revendications 1 à 28 précédentes, jusqu'à l'obtention d'un fil fin de diamètre inférieur à 0,5 mm ;
 - optionnellement assembler une pluralité de fils fins ainsi obtenus pour l'obtention d'un assemblage de fils fins ;
 - 35 - incorporer ledit fil fin et/ou ledit assemblage en tant qu'élément de renforcement métallique, tel quel ou préalablement incorporé à du caoutchouc à l'état cru, à la structure d'un bandage pneumatique en cours de fabrication ;
 - réaliser la cuisson du bandage pneumatique une fois sa structure terminée.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
 national

établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

FA 693095
 FR 0701681

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,X	US 2004/072702 A1 (RAISON DOMINIQUE [FR] ET AL) 15 avril 2004 (2004-04-15) * alinéas [0040], [0041]; revendications 1,6,7,14 *	1-35	B21C9/02 B21C1/02
X	----- EP 0 276 568 A (ALCAN INT LTD [CA]) 3 août 1988 (1988-08-03) * page 1, ligne 51,52; revendications 1-7; exemple 1 *	1-35	
X	----- FR 2 369 336 A (LUBRIZOL CORP [US]) 26 mai 1978 (1978-05-26) * pages 9,11; revendications 1,7,13 *	1-35	
X	----- US 4 812 248 A (MARWICK WILLIAM F [GB]) 14 mars 1989 (1989-03-14) * colonne 3, ligne 35-50; revendications *	1-35	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10M
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		5 novembre 2007	Bertrand, Samuel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0701681 FA 693095**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-11-2007

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004072702 A1	15-04-2004	AU 2002235983 B9	19-08-2002
		BR 0206983 A	10-02-2004
		CA 2437601 A1	15-08-2002
		CN 1494584 A	05-05-2004
		EP 1358305 A1	05-11-2003
		FR 2820431 A1	09-08-2002
		WO 02062931 A1	15-08-2002
		JP 2004527598 T	09-09-2004
		MX PA03006878 A	11-04-2005
EP 0276568 A	03-08-1988	AU 607957 B2	21-03-1991
		AU 8307287 A	30-06-1988
		BR 8707062 A	02-08-1988
		CA 1293244 C	17-12-1991
		CN 87108274 A	13-07-1988
		DE 3778525 D1	27-05-1992
		ES 2031140 T3	01-12-1992
		IN 171855 A1	23-01-1993
		JP 1752871 C	23-04-1993
		JP 4039519 B	29-06-1992
		JP 63191898 A	09-08-1988
		NO 875453 A	30-06-1988
		US 4869764 A	26-09-1989
FR 2369336 A	26-05-1978	BR 7705273 A	30-05-1978
		CA 1073442 A1	11-03-1980
		DE 2748319 A1	03-05-1978
		ES 462500 A1	16-12-1978
		GB 1551493 A	30-08-1979
		GB 1551494 A	30-08-1979
		IT 1103297 B	14-10-1985
		JP 53054159 A	17-05-1978
		MX 147444 A	03-12-1982
		SE 431767 B	27-02-1984
		SE 7708116 A	28-04-1978
US 4812248 A	14-03-1989	AU 594399 B2	08-03-1990
		AU 6614186 A	11-06-1987
		BR 8605980 A	15-09-1987
		CA 1283901 C	07-05-1991
		CN 86108789 A	22-07-1987
		DE 3679896 D1	25-07-1991
		EP 0227360 A1	01-07-1987
		IN 172014 A1	13-03-1993
		JP 62181394 A	08-08-1987
		MX 168441 B	25-05-1993