



- (51) Classification internationale des brevets :  
**D07B 1/06** (2006.01) **C08L 7/00** (2006.01)  
**B60C 9/00** (2006.01) **D07B 1/16** (2006.01)

- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2015/063012

- (22) Date de dépôt international :  
11 juin 2015 (11.06.2015)

- (25) Langue de dépôt : français

- (26) Langue de publication : français

- (30) Données relatives à la priorité :  
14/55342 12 juin 2014 (12.06.2014) FR

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

- (72) Inventeurs : **BELIN, Lionel**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040

Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **SALGUES, Nathalie**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **NOEL, Sébastien**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

- (74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin Place des Carmes-Déchaux -DGD/PI - F35/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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CABLE RUBBERIZED *IN SITU* COMPRISING A RUBBERIZING COMPOSITION COMPRISING AN ADHESION PROMOTER

(54) Titre : CÂBLE GOMME *IN SITU* COMPRENANT UNE COMPOSITION DE GOMMAGE COMPRENANT UN PROMOTEUR D'ADHÉSION

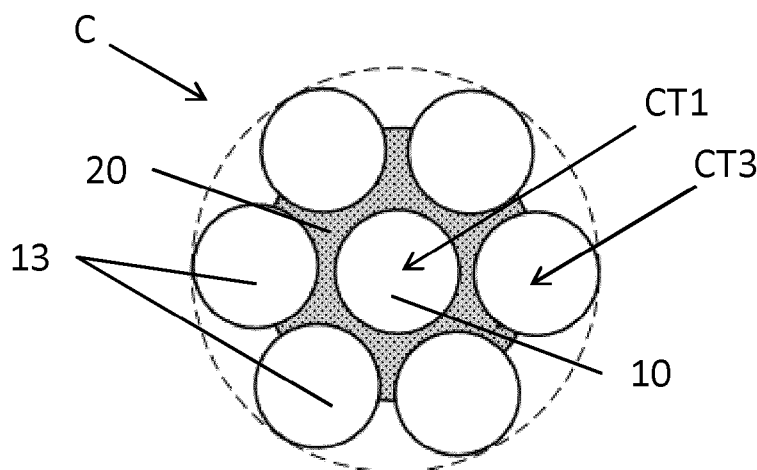


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a single-strand cable (C) rubberized *in situ* and comprising: a layer (CT1) inside the cable comprising N1 inner wires; a layer (CT3) outside the cable comprising N3 outer wires wound helically about the layer inside the cable; and a rubber composition (20) disposed between the inner and outer layers of the cable. The rubber composition (20) comprises a metal oxide and an epoxy resin comprising at least one unit having an aromatic nucleus and/or an unsaturated aliphatic chain.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

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

L'invention concerne un câble monotoron gommé in situ (C) comprenant: • - une couche interne du câble (CT1) comprenant N1 fil(s) interne(s), • - une couche externe du câble (CT3) comprenant N3 fils externes enroulés en hélice autour de la couche interne du câble, • - une composition de caoutchouc (20) disposée entre la couche interne du câble et la couche externe du câble. La composition de caoutchouc (20) comprend un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**Câble gommé in situ comprenant une composition de gommage  
comprenant un promoteur d'adhésion**

5      **[001]** L'invention concerne un câble monotoron gommé in situ, un câble multi-torons gommé in situ ainsi que l'utilisation de tels câbles pour le renforcement d'un produit semi-fini en caoutchouc et un pneumatique comprenant de tels câbles.

10      **[002]** Un pneumatique radial comporte de manière connue une bande de roulement, deux bourrelets inextensibles, deux flancs reliant les bourrelets à la bande de roulement et une ceinture, ou armature de sommet, disposée circonférentiellement entre l'armature de carcasse et la bande de roulement. L'armature de carcasse et/ou de sommet est constituée de manière connue d'au moins une nappe (ou "couche") de caoutchouc renforcée par des éléments de renforts tels que des câbles, généralement du type métalliques dans le cas de pneumatiques pour véhicules industriels porteurs de lourdes charges.

15      **[003]** Pour le renforcement des armatures de carcasse et/ou de sommet, on utilise généralement des câbles métalliques monotoron constitués d'une couche centrale ou noyau et d'une ou plusieurs couches de fils concentriques disposées autour de ce noyau. Les câbles à trois couches les plus utilisés sont essentiellement des câbles de construction M+N+P, formés d'un noyau de M fil(s), M variant de 1 à 4, entourée d'une  
20      couche intermédiaire de N fils, N variant typiquement de 3 à 12, elle-même entourée d'une couche externe de P fils, P variant typiquement de 8 à 20, l'ensemble pouvant être éventuellement fretté par un fil de frette externe enroulé en hélice autour de la couche externe. On utilise également des câbles métalliques multitorons comprenant plusieurs torons tels que décrits ci-dessus.

25      **[004]** De manière bien connue, ces câbles métalliques sont soumis, notamment dans le cas de l'armature de carcasse, à des contraintes importantes lors du roulage des pneumatiques, notamment à des flexions ou variations de courbure répétées induisant au niveau des fils des frottements, notamment par suite des contacts entre couches adjacentes, et donc de l'usure, ainsi que de la fatigue ; ils doivent donc  
30      présenter une haute résistance aux phénomènes dits de "fatigue-fretting".

35      **[005]** Concernant l'armature de sommet, un pneumatique de véhicule industriel lourd, notamment de génie civil, est soumis à de nombreuses agressions. En effet, le roulage de ce type de pneumatique se fait habituellement sur un revêtement accidenté conduisant parfois à des perforations de la bande de roulement. Ces perforations permettent l'entrée d'agents corrosifs, par exemple l'air et l'eau, qui oxydent les éléments de renfort métalliques de l'armature de sommet, notamment des nappes de sommet, et réduisent considérablement la durée de vie du pneumatique.

- 2 -

**[006]** Il est particulièrement important en outre que les éléments de renfort soient imprégnés autant que possible par le caoutchouc, que cette matière pénètre dans tous les espaces situés entre les fils et/ou les torons constituant les câbles. En effet, si cette pénétration est insuffisante, il se forme alors des canaux ou capillaires vides, le long et à l'intérieur des câbles, et les agents corrosifs tels que l'eau ou même l'oxygène de l'air, susceptibles de pénétrer dans les pneumatiques par exemple à la suite de coupures de leur bande de roulement, cheminent le long de ces canaux vides. La présence de cette humidité joue un rôle important en provoquant de la corrosion et en accélérant les processus de dégradation ci-dessus (phénomènes dits de "fatigue-corrosion" et d'agression du sommet), par rapport à une utilisation en atmosphère sèche, notamment la dégradation de l'interface adhésive entre les fils des câbles métalliques et de la composition de caoutchouc adjacente à ces câbles métalliques, dite composition de calandrage.

**[007]** Tous ces phénomènes de fatigue et d'agressions sont à l'origine d'une dégénérescence progressive des propriétés mécaniques des câbles et peuvent affecter, pour les conditions de roulage les plus sévères, la durée de vie de ces derniers.

**[008]** Pour pallier les inconvénients ci-dessus, la demande WO 2005/071157 a proposé des câbles à trois couches de construction 1+M+N, en particulier de construction 1+6+12, dont une des caractéristiques essentielles est qu'une gaine constituée d'une composition de caoutchouc, dite de gommage, recouvre au moins la couche intermédiaire constituée des M fils, le noyau (ou fil unitaire) du câble pouvant être lui-même recouvert ou non de caoutchouc. Grâce à cette architecture spécifique, le câble présente d'excellentes propriétés d'endurance en fatigue-fretting et de résistance aux agressions qui sont notablement améliorées par rapport aux câbles de l'art antérieur. La longévité des pneumatiques et celle de leurs armatures de carcasse et/ou de sommet sont ainsi très sensiblement améliorées.

**[009]** Toutefois, malgré la présence de la composition de gommage entre les fils, lors de l'utilisation du pneumatique, des agents corrosifs, par exemple de l'eau, peuvent pénétrer, dans les armatures, au contact des éléments de renfort métalliques et les corroder par l'intermédiaires des fils et/ou torons externes, dégradant ainsi rapidement leurs propriétés mécaniques et d'adhésion à la composition de caoutchouc adjacente de calandrage.

**[010]** On connaît de l'état de la technique une composition pour pneumatique comprenant du caoutchouc naturel en tant qu'élastomère diénique, de la silice en tant que charge renforçante, un système de vulcanisation comprenant du soufre et divers

- 3 -

additifs comprenant notamment un promoteur d'adhésion, par exemple un sel de cobalt.

**[011]** La composition est utilisée pour la fabrication de produits semi-finis destinés à être au contact d'un ou plusieurs éléments de renfort métallique, par exemple des câbles métalliques. Le sel de cobalt permet une bonne adhésion de la composition aux câbles métalliques, notamment à leur revêtement comprenant par exemple du laiton.

**[012]** Toutefois, de tels sels de cobalt sont relativement chers. De plus, on souhaite autant que possible limiter la quantité à employer de ces sels pour réduire leur impact environnemental.

**[013]** L'invention a pour but de proposer un câble gommé in situ avec une composition de gommage dans laquelle on remplace, au moins partiellement, les sels de cobalt en tant que promoteur d'adhésion.

**[014]** A cet effet, l'invention a pour objet un câble monotoron gommé in situ comprenant:

- une couche interne du câble comprenant N1 fil(s) interne(s),
  - une couche externe du câble comprenant N3 fils externes enroulés en hélice autour de la couche interne du câble,
  - une composition de caoutchouc disposée entre la couche interne du câble et la couche externe du câble,
- remarquable en ce que la composition de caoutchouc comprend un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[015]** La combinaison de la résine et de l'oxyde métallique permet de remplacer les sels de cobalt tout en conservant voire en améliorant les performances d'adhésion avec les fils du câble selon l'invention. La résine et l'oxyde métallique sont relativement peu onéreux et sont relativement neutres vis-à-vis de l'environnement.

**[016]** Le noyau aromatique et/ou la chaîne aliphatique insaturée confèrent une excellente adhésion entre la composition et les fils du câble, notamment en raison de leurs insaturations respectives.

**[017]** Des exemples de noyaux aromatiques sont l'acridine, l'anthracène, le benzène, le benzofurane, le benzol, la borazine, la diazine, le furane, l'imidazole, l'indole, l'isobenzofurane, l'isoquinoléine, le naphthalène, le naphène, la purine, la pyrazine, la pyridazine, la pyridine, la pyrimidine, le pyrrole, la quinoléine, le thiazole et le thiophène.

**[018]** Une chaîne aliphatique insaturée est un composé organique non aromatique comprenant au moins une fonction éthyléniquement insaturée, c'est-à-dire comprenant au moins une double liaison voire une triple liaison carbone-carbone. Des exemples de fonctions insaturées sont les fonctions alcène ( $C=C$ ) et alcyne ( $-C\equiv C-$ ).

5 **[019]** Par motif, on comprend, dans le cas d'une résine homopolymère, la structure chimique se répétant le long de la résine et, dans le cas d'une résine copolymère, la structure chimique provenant de chacun des monomères et se répétant, aléatoirement ou de façon séquencée, le long de la résine.

10 **[020]** Chaque motif pourra comprendre un ou plusieurs noyaux aromatiques et/ou chaînes aliphatiques insaturées.

**[021]** Par résine époxyde, on entend que la résine comprend au moins une fonction époxyde et de préférence, au moins une fonction époxyde par motif. La fonction époxyde permet d'améliorer l'adhérence entre la composition et l'élément de renfort métallique. Notamment, lorsque la composition comprend du soufre, la fonction époxy réagit facilement avec le soufre et permet une excellente adhésion entre la

15 composition et l'élément de renfort métallique.

**[022]** La résine époxyde peut provenir de la polymérisation d'un seul type de monomère ou bien de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères différents. Dans le cas d'un homopolymère comprenant un seul type de monomère,

20 tous les motifs sont identiques et chaque motif comprend une fonction époxyde. Dans le cas d'un copolymère comprenant au moins deux types de monomères différents, au moins un motif provenant d'un des monomères comprend une fonction époxyde.

**[023]** L'oxyde métallique est constitué d'oxygène (un ou plusieurs atomes) et d'au moins un métal au sens de la classification périodique. Les métaux comprennent

25 notamment les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition et les métaux pauvres.

**[024]** Un oxyde métallique est tel que la présence de l'élément ou des éléments oxygènes permet de compléter la valence du métal. En particulier, un oxyde métallique ne doit pas être confondu avec un hydroxyde métallique.

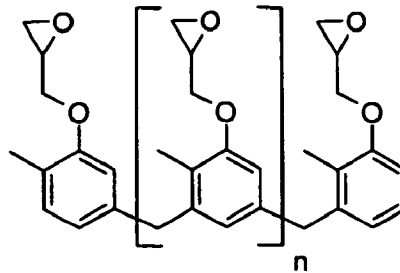
30 **[025]** En outre, la résine permet, de façon inattendue, de supprimer une partie du système de vulcanisation de la composition. En effet, de façon inattendue, la résine permet de retarder la vulcanisation de la composition selon l'invention.

**[026]** Avantageusement, le noyau aromatique est benzénique.

35 **[027]** Préférentiellement, la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether)-co-formaldéhyde].

- 5 -

**[028]** Une telle résine présente la formule suivante dont le motif unitaire est représenté entre crochets :



**[029]** De façon avantageuse, l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux.

**[030]** Avantageusement, l'oxyde métallique est un oxyde de calcium.

**[031]** Avantageusement, la composition de caoutchouc comprend au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde.

**[032]** Avantageusement, la composition de caoutchouc comprend au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

**[033]** La composition de caoutchouc peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

**[034]** Dans un mode de réalisation, la composition de caoutchouc est présente dans chacun des capillaires situés entre le ou les N1 fil(s) interne(s) de la couche interne et les N3 fils externes de la couche externe.

**[035]** Dans un autre mode de réalisation, le câble comprend en outre une couche intermédiaire du câble comprenant N2 fils intermédiaires enroulés en hélice autour de la couche interne du câble, les N3 fils externes de la couche externe du câble étant enroulés en hélice autour de la couche intermédiaire du câble.

**[036]** De préférence, la composition de caoutchouc est présente dans chacun des capillaires situés entre le ou les N1 fil(s) interne(s) de la couche interne et les N2 fils intermédiaires de la couche intermédiaire.

**[037]** Encore plus préférentiellement, la composition de caoutchouc est présente dans chacun des capillaires situés entre les N2 fils intermédiaires de la couche intermédiaire et les N3 fils externes de la couche externe.

- 6 -

**[038]** L'invention se rapporte également à un câble multi-torons gommé in situ, comprenant au moins toron étant un câble monotoron gommé in situ selon l'invention.

**[039]** Dans un mode de réalisation préféré, le câble multi-torons gommé in situ comprend :

- 5                   - une couche interne du câble comprenant T1 toron(s) interne(s),
- une couche externe du câble comprenant T2 torons externes enroulés en hélice autour de la couche interne du câble,
- au moins un des torons interne et/ou externe étant un câble monotoron gommé in situ selon l'invention.

10   **[040]** Le câble multi-torons gommé in situ peut également comprendre une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, considérées individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles :

- chaque toron externe est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention ; et/ou
- 15               - chaque toron interne est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention ; et/ou
- le câble multi-torons comprend une composition de caoutchouc disposée entre la couche interne des T1 toron(s) interne(s) du câble et la couche externe des T2 torons externes du câble, la composition de caoutchouc comprenant
- 20               un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[041]** L'invention concerne aussi un câble multi-torons gommé in situ, comprenant :

- une couche interne du câble comprenant T1 toron(s) interne(s),
- une couche externe du câble comprenant T2 torons externes enroulés en
- 25               hélice autour de la couche interne du câble,
- une composition de caoutchouc disposée entre la couche interne du câble et la couche externe du câble, la composition de caoutchouc comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

30   **[042]** Les avantages évoqués ci-dessus pour le câble monotoron gommé in situ s'appliquent *mutatis mutandis* aux câbles multitorons décrits ci-dessus.

**[043]** L'invention concerne également l'utilisation d'un câble monotoron gommé in situ selon l'invention ou d'un câble multi-torons gommé in situ selon l'invention pour le renforcement d'un article ou produit semi-fini en caoutchouc, par exemple un

35               pneumatique.

- 7 -

**[044]** L'invention se rapporte en outre à un pneumatique comprenant un câble monotoron gommé in situ selon l'invention ou à un câble multi-torons gommé in situ selon l'invention.

**[045]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre d'exemple non limitatif de mise en œuvre de celle-ci, et à l'examen des figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1 est une représentation schématique d'une coupe transversale d'un câble monotoron de construction 1+6, gommé in situ, selon l'invention,
- les figure 2 à 4 sont des représentations schématiques de coupes transversales de câbles monotoron de construction 1+6+12, gommés in situ, selon différents modes de réalisation de l'invention, et
- les figures 5 à 10 sont des représentations schématiques de coupes transversales de câbles multi-torons de construction 1+6, gommés in situ, et selon différents modes de réalisation de l'invention et comprenant plusieurs torons de structure 1+6+12.

**[046]** Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en poids. Le sigle « pce » signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère solide.

**[047]** D'autre part, on entend par câble gommé in situ au sens de l'invention, un câble gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même, donc à l'état brut de fabrication, par une composition de caoutchouc dite de gommage. En d'autres termes, au moins un des capillaires ou interstices (les deux termes interchangeables désignant les vides, espaces libres en l'absence de gomme de remplissage) formés par les fils ou torons adjacents est rempli, au moins en partie (de manière continue ou non selon l'axe du câble), par la composition de gommage de telle manière que pour toute longueur de câble de 2 cm, chaque capillaire comporte au moins un bouchon de gomme.

**[048]** L'invention se rapporte à un câble monotoron gommé in situ C comprenant au moins une couche interne du câble CT1 et une couche externe du câble CT3. La couche interne du câble CT1 comprend N1 fil(s) interne(s) avec N1 supérieur ou égal à 1. La couche externe du câble CT3 comprend N3 fils externes enroulés en hélice autour de la couche interne du câble CT1.

**[049]** En particulier la couche interne CT1 peut comporter un ou plusieurs fils (i.e. N1 varie de 1 à 3). La couche externe CT3 peut comprendre de dix à quatorze fils (i.e. N3 varie de 5 à 7).

**[050]** Le câble selon l'invention est gommé in situ et comprend donc une composition de caoutchouc dite de gommage 20 disposée entre la couche interne du câble CT1 et la couche externe du câble CT3.

**[051]** Le caoutchouc (ou indistinctement « l'élastomère », les deux étant considérés comme synonymes) de la composition de gommage 20 est préférentiellement un élastomère diénique, c'est-à-dire par définition un élastomère issu au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., monomère(s) porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

**[052]** De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition est choisi dans le groupe des élastomères diéniques constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes de synthèse (IR), le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

**[053]** Les compositions peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

**[054]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage comprend une charge renforçante.

**[055]** Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

**[056]** Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).

**[057]** Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

**[058]** L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micro-perles, de granules, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

**[059]** Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice ( $\text{SiO}_2$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

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

**[061]** Le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 0 à 120 pce bornes incluses, plus préférentiellement de 0 à 70 pce bornes incluses, plus particulièrement

de 5 à 70 pce bornes incluses et plus préférentiellement également de 0 à 60 pce bornes incluses et très préférentiellement de 5 à 60 pce bornes incluses, l'optimum étant bien entendu différent selon les applications particulières visées.

**[062]** Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents. Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice.

**[063]** Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce bornes incluses (préférentiellement de 0 à 60 pce bornes incluses), en particulier également de 5 à 70 pce bornes incluses, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 60 pce bornes incluses.

**[064]** De façon avantageuse, la composition de caoutchouc de gommage comprend au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice.

**[065]** L'utilisation de la résine et de l'oxyde permet d'obtenir une excellente adhésion, de préférence dans le cas où la composition comprend une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice. Par majoritairement, on comprend que la proportion en poids de silice est supérieure à la proportion en poids du reste des autres charges renforçantes de la composition, que ces charges soient organiques, comme par exemple le noir de carbone, ou inorganiques.

**[066]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage comprend des additifs divers.

**[067]** Les compositions peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que des anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes telles que des bismaleimides, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M).

**[068]** Comme présenté en préambule, on utilise couramment un promoteur d'adhésion pour les compositions destinées à être au contact d'un élément de renfort métallique. Dans l'état de la technique, le promoteur comprend un sel de cobalt alors que la composition de caoutchouc de gommage utilise, en remplacement partiel ou

total du sel de cobalt, la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique, la résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[069]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation.

**[070]** Le système de réticulation, ici de vulcanisation comprend du soufre ou un agent donneur de soufre, un activateur de vulcanisation et un accélérateur de vulcanisation. Le système peut éventuellement comprendre un des composés choisis parmi un peroxyde, un bismaléimide et un retardateur de vulcanisation.

**[071]** Le système de vulcanisation comprend de préférence du soufre et un accélérateur en particulier du type sulfénamide, tel que choisi dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés.

**[072]** Le système de vulcanisation comprend éventuellement d'autres accélérateurs et activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique. Le système de vulcanisation comprend également éventuellement un retardateur de vulcanisation, par exemple le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (en abrégé "CTP").

**[073]** Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce bornes incluses. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 15 pce bornes incluses. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses.

**[074]** Dans une variante, on pourra envisager de supprimer le système de réticulation, c'est-à-dire de disposer d'une composition de gommage dépourvu d'agents donneurs de soufre, par exemple du soufre et d'activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique. Par composition dépourvue d'un composé, on comprend que la composition ne comprend pas ce composé introduit volontairement dans la composition et que ce composé, s'il est présent, l'est sous forme de traces liées par exemple à son procédé de fabrication. Par exemple, la composition dépourvue d'un composé comprend ce dernier dans une quantité inférieure ou égale à 0,1 pce et de préférence inférieure ou égale à 0,05 pce.

**[075]** Selon des caractéristiques optionnelles de la composition de caoutchouc de gommage :

- 5       - La composition de caoutchouc de gommage comprend au moins 0,1 pce borne incluse, de préférence au moins 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au moins 1,5 pce borne incluse de la résine époxyde.
- La composition de caoutchouc de gommage comprend au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde.
- 10     - La composition de caoutchouc de gommage comprend au moins 0,05 pce borne incluse et de préférence au moins 0,1 pce borne incluse de l'oxyde métallique.
- La composition de caoutchouc de gommage comprend au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

**[076]** L'oxyde métallique peut être choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux.

15     **[077]** Selon un mode de réalisation l'oxyde métallique est un oxyde de calcium.

**[078]** Avantageusement, la composition de caoutchouc de gommage comprend au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique. Ainsi, on réduit autant que possible la quantité de l'autre promoteur.

20     **[079]** Avantageusement, l'autre ou les autres promoteurs sont choisis parmi les sels métalliques, de préférence parmi les sels de cobalt, les sels de nickel, les sels de plomb, les sels de fer, les sels de manganèse, les sels de chrome, les sels de cadmium et les sels de cuivre et plus préférentiellement parmi les sels de cobalt.

25     **[080]** Avantageusement, la composition de caoutchouc de gommage comprend au plus 0,20 pce borne incluse d'un retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde. Ainsi, on réduit autant que possible la quantité de l'autre retardateur de vulcanisation. De préférence, l'autre retardateur de vulcanisation est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

30     **[081]** Par composition de caoutchouc dépourvue du composé X, on comprend que la composition ne comprend pas le composé X introduit volontairement dans la composition et que ce composé X, s'il est présent, l'est sous forme de traces liées par exemple à son procédé de fabrication. Par exemple, la composition dépourvue du

- 13 -

composé X comprend le composé X dans une quantité inférieure ou égale à 0,1 pce et de préférence inférieure ou égale à 0,05 pce.

**[082]** Avantageusement, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue de durcisseur aminé. Le durcisseur aminé est choisi parmi les composés (poly)aminés dont les composés polyphénol, les polyimines et les photoinitiateurs cationiques, notamment les dicyandiamides, les hydrazides, les composés imidazole, les sels de sulfonium, les sels d'onium, les ketimines, les anhydrides d'acides, par exemple le polyanhydride le 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phthalic anhydride), et le pyromellitic dianhydride.

**[083]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue de sel de cobalt. En particulier, les sels de cobalt absents de la composition sont choisis parmi l'acétylacétonate de cobalt, le naphtéate de cobalt, le résinate de cobalt, le stéarate de cobalt, le tallate de cobalt, le benzoylacétonate de cobalt et le boro Rosinate o-Toluate de Cobalt.

**[084]** Encore plus préférentiellement, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue de sel métallique. Par sel métallique, on comprend les sels choisis parmi les sels de cobalt, les sels de nickel, les sels de plomb, les sels de fer, les sels de manganèse, les sels de chrome, les sels de cadmium et les sels de cuivre.

**[085]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique.

**[086]** De façon préférentielle, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue de N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

**[087]** En plus de sa fonction de promoteur d'adhésion, la résine a révélé une fonction inattendue de retardateur de vulcanisation qui permet de s'affranchir d'un retardateur spécifique de vulcanisation, ici le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

**[088]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage est dépourvue de retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde.

**[089]** Selon un premier mode de réalisation représenté à la figure 1 d'un câble monotoron gommé in situ C à deux couches, la couche interne CT1 du câble monotoron gommé in situ C comprend un fil interne 10 et la couche externe du câble CT3 comprenant six fils externes 13 enroulés en hélice autour du fil interne.

**[090]** De préférence, la composition de caoutchouc de gommage 20 est présente dans chacun des capillaires ou interstices situés entre le fil interne de la couche interne CT1 et les six fils externes de la couche externe CT3.

**[0091]** Bien que non représenté, il est possible de prévoir des câbles à deux couches avec par exemple trois fils internes et neuf fils externes.

**[0092]** Selon des modes de réalisation illustrés aux figures 2 à 4 de câbles monotoron gommé in situ à trois couches, le câble monotoron gommée in situ selon l'invention C peut comprendre une couche intermédiaire du câble CT2 comprenant N2 fils intermédiaires. Les N2 fils intermédiaires sont enroulés en hélice autour de la couche interne CT1 du câble et les N3 fils externes de la couche externe CT3 du câble sont enroulés en hélice autour de la couche intermédiaire CT2 du câble.

**[0093]** Dans les modes de réalisation illustrés aux figures 2 à 4, la couche interne CT1 comprend un fil interne 10, la couche intermédiaire CT2 comprend six fils intermédiaires 12 et la couche externe CT3 comprend douze fils externes 13. Les câbles des figures 2 à 4 présentent une structure 1+6+12.

**[0094]** L'invention n'est pas limitée à la configuration illustrée aux figures 2 à 4.

**[0095]** En particulier la couche interne CT1 peut comporter plus de fils, par exemple deux ou trois fils assemblés entre eux (i.e. N1 varie de 1 à 3).

**[0096]** En outre, la couche intermédiaire CT2 peut comprendre cinq à sept fils (i.e. N2 varie de 5 à 7).

**[0097]** Finalement la couche externe CT3 peut comprendre de dix à quatorze fils (i.e. N3 varie de 10 à 14).

**[0098]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 2, la composition de caoutchouc de gommage 20 est présente dans chacun des capillaires situés entre le fil interne 10 de la couche interne CT1 et les six fils intermédiaires 12 de la couche intermédiaire CT2.

**[0099]** Avantageusement, une telle configuration permet d'assurer une bonne adhésion des fils interne(s) et intermédiaires avec la composition de gommage permettant une protection efficace des fils interne(s) et intermédiaires.

**[0100]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 3, la composition de caoutchouc est présente dans chacun des capillaires situés entre les six fils intermédiaires 12 de la couche intermédiaire CT2 et les douze fils externes 13 de la couche externe CT3.

**[0101]** Avantageusement, une telle configuration permet d'assurer une bonne adhésion des fils intermédiaires et externes avec la composition de gommage. La composition de gommage adhère ainsi efficacement aux fils et/ou torons des câbles selon l'invention et protège efficacement les fils du câble selon l'invention.

**[0102]** Comme représenté sur la figure 4, il est également possible de prévoir que la composition de caoutchouc de gommage 20 est présente dans chacun des capillaires situés entre le fil interne 10 de la couche interne CT1 et les six fils intermédiaires 12 de la couche intermédiaire CT2 et dans chacun des capillaires situés entre les six fils intermédiaires 12 de la couche intermédiaire CT2 et les douze fils externes 13 de la couche externe CT3.

**[0103]** Avantageusement une telle configuration permet d'assurer une adhésion maximale des différentes couches du câble avec la composition de gommage, offrant ainsi une protection maximale des différentes couches du câble.

**[0104]** L'invention se rapporte également à un câble multi-torons gommé in situ C' comprenant au moins une couche interne du câble CCI et une couche externe du câble CCE du câble.

**[0105]** La couche interne du câble CCI comprend T1 toron(s) interne(s).

**[0106]** La couche externe du câble CCE comprend T2 torons externes enroulés en hélice autour de la couche interne CCI du câble C'.

**[0107]** Chaque toron interne TI et externe TE est un câble monotoron comprenant au moins une couche interne du câble CT1 et une couche externe du câble CT3. La couche interne comprend N1 fil(s) interne(s) et la couche externe comprend N3 fils externes enroulés en hélice autour de la couche interne du câble.

**[0108]** Dans les modes de réalisation de câbles multi-torons gommé in situ C' représentés aux figures 5 à 10, chaque toron interne TI et externe TE est un câble monotoron comprenant une couche intermédiaire CT2. La couche intermédiaire du câble CT2 comprend N2 fils intermédiaires enroulés en hélice autour de la couche interne CT1 du câble, les N3 fils externes de la couche externe CT3 du câble étant enroulés en hélice autour de la couche intermédiaire CT2 du câble.

**[0109]** Les câbles multi-torons C' selon l'invention ne sont pas limités à câbles comprenant des torons de structures représentées sur les figures 5 à 10.

Selon des modes de réalisation de l'invention dont des exemples de réalisations sont représentés aux figures 5 à 9 au moins un des torons internes et/ou externes est un câble monotoron selon l'invention, à savoir un câble monotoron gommé in situ avec une composition de caoutchouc comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[0110]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 5, chaque toron externe TE est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention tel que décrit en référence à la figure 4.

**[0111]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 6, chaque toron interne TI est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention tel que décrit en référence à la figure 4.

**[0112]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 7, chaque torons externe TE et chaque toron interne TI est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention tel que décrit en référence à la figure 4.

**[0113]** Selon des modes de réalisation représentés aux figures 8 et 9, les câbles multi-torons selon l'invention peuvent comprendre une composition de caoutchouc de gommage 20 disposée entre la couche interne CCI du toron interne TI du câble et la couche externe CCE des torons externes TE du câble, la composition de caoutchouc de gommage 20 comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[0114]** Dans ces exemples, la composition de caoutchouc de gommage 20 est la même que celle décrite précédemment pour les câbles monotorons.

**[0115]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 8, chaque toron externe TE est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention tel que décrit en référence à la figure 4, le toron interne est un toron non gommé in situ et une composition de caoutchouc de gommage comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée est disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE. Dans cet exemple, la composition de caoutchouc de gommage 20 disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE est la même que celle décrite précédemment pour les câbles monotorons.

**[0116]** Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 9, chaque toron externe TE et chaque toron interne TI est un câble monotoron gommé in situ selon l'invention et une composition de caoutchouc de gommage 20 comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée est disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE. Dans cet exemple, la composition de caoutchouc de gommage 20 disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE est la même que celle décrite précédemment pour les câbles monotorons.

**[0117]** L'invention se rapporte également à un câble multi-torons gommé in situ comprenant au moins :

- une couche interne CCI du câble comprenant T1 toron(s) interne(s) TI,

- 17 -

- une couche externe CCE du câble comprenant T2 torons externes TE enroulés en hélice autour de la couche interne CCI du câble,

- une composition de caoutchouc disposée entre la couche interne CCI du câble et la couche externe CCE du câble, la composition de caoutchouc comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

**[0118]** Dans le mode de réalisation représenté sur la figure 10, les torons sont des câbles monotoron non gommé in situ. Une composition de caoutchouc de gommage 20 comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée est disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE. De préférence, la composition de caoutchouc de gommage 20 disposée entre la couche interne du câble CCI et la couche externe du câble CCE est la même que celle décrite précédemment pour les câbles monotorons.

**[0119]** L'invention concerne également l'utilisation d'un câble conforme à l'invention pour le renforcement d'articles ou de produits semi-finis en matière plastique et/ou en caoutchouc, par exemple des nappes, des tuyaux, des courroies, des bandes transporteuses, des pneumatiques, plus particulièrement des pneumatiques destinés à des véhicules industriels.

**[0120]** Afin de fabriquer les câbles décrits ci-dessus, on dispose la composition de caoutchouc de gommage 20 conformément aux connaissances générale de l'homme du métier pendant l'assemblage des différentes couches du câble. On fait notamment référence aux publications EP1699973, WO2006/013077, WO2007/090603, WO09/083212, WO09/083213, WO10/012411, WO10/054790, WO10/054791, WO10/112444, WO10/112445, WO10/139583, WO11/000963, WO11/000964, WO11/000950 et WO11/000951.

**[0121]** Le câble de l'invention est tout particulièrement destiné à être utilisé comme élément de renforcement destiné à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "*Poids-lourd*"- i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route-, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

**[0122]** Le câble selon l'invention peut être utilisé pour renforcer différentes parties des pneumatiques, notamment des armatures de carcasse, des armatures de sommet de tels pneumatiques, en particulier de pneumatiques industriels tels que Poids-lourd ou génie civil.

- 18 -

**[0123]** L'invention concerne en outre ces articles ou produits semi-finis en matière plastique et/ou en caoutchouc eux-mêmes lorsqu'ils sont renforcés par un câble conforme à l'invention, en particulier les pneumatiques destinés aux véhicules industriels cités ci-dessus, plus particulièrement les pneumatiques Poids-lourd ou génie civil, ainsi que les tissus composites comportant une matrice de composition de caoutchouc de calandrage renforcée d'un câble gommé in situ selon l'invention, utilisables comme nappe d'armature de carcasse ou de sommet de tels pneumatiques.

#### **[0124] TESTS COMPARATIFS**

**[0125]** On a comparé plusieurs compositions de gommage dont les composants et leurs proportions sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous. Les quantités des composants des différentes compositions sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

**Tableau 1**

| Composition                          | T   | 1   | 2   | 3    | 4    | 5    |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| <b>Caoutchouc naturel</b>            | 100 | 100 | 100 | 100  | 100  | 100  |
| <b>Noir de Carbone</b>               | 4   | 4   | 4   | 4    | 4    | 4    |
| <b>Silice</b>                        | 40  | 40  | 40  | 40   | 40   | 40   |
| <b>Anti-oxydant</b>                  | 2   | 2   | 2   | 2    | 2    | 2    |
| <b>Sel de Cobalt</b>                 | 1   | 0   | 0   | 0    | 0    | 0    |
| <b>Organosilane</b>                  | 4   | 4   | 4   | 4    | 4    | 4    |
| <b>Oxyde de zinc</b>                 | 8   | 8   | 8   | 8    | 8    | 8    |
| <b>Acide stéarique</b>               | 1   | 1   | 1   | 1    | 1    | 1    |
| <b>Soufre</b>                        | 6   | 6   | 6   | 6    | 6    | 6    |
| <b>Accélérateur de vulcanisation</b> | 1   | 1   | 1   | 1    | 1    | 1    |
| <b>Retardateur de vulcanisation</b>  | 0,2 | 0   | 0   | 0    | 0    | 0    |
| <b>Résine époxyde</b>                | 0   | 0   | 3,3 | 0    | 3,3  | 2,0  |
| <b>Oxyde métallique</b>              | 0   | 0   | 0   | 0,20 | 0,20 | 0,20 |

#### **[0126] Compositions testées**

**[0127]** La composition T est conforme à l'état de la technique connu de l'homme du métier. Seule la composition 4 est une composition de gommage d'un câble conforme à l'invention. Les compositions 1 à 3 et 5 permettent de montrer les effets de certains

- 19 -

composants de la composition 4. Les compositions T et 1 à 5 sont uniformes, c'est-à-dire identiques en tout point de la composition.

**[0128]** Les compositions du tableau 1 comprennent toutes un élastomère, ici un caoutchouc naturel ainsi qu'une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice, ici au moins 30 pce borne incluse et de préférence au moins 40 pce borne incluse de silice. La silice est de type "HD"-Zeosil 1165MP de la société RHODIA sous forme de microperles (BET et CTAB : environ 150-160 m<sup>2</sup>/g). L'antioxydant est le N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société FLEXSYS). L'organosilane est le TESPT ("Si69" de la société EVONIK). L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfénamide ("Santocure CBS" de la société FLEXSYS).

**[0129]** Le sel de cobalt utilisé dans la composition T en tant que promoteur d'adhésion est le naphtéate de cobalt. Chaque composition 1 à 5 comprend au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique. En l'espèce, chaque composition 1 à 5 est dépourvue d'un promoteur d'adhésion autre que la combinaison de la résine époxyde et de l'oxyde métallique, plus précisément dépourvue de sel métallique, encore plus précisément dépourvue de sel de cobalt.

**[0130]** Chaque composition 1 à 5 est dépourvue de durcisseur aminé.

**[0131]** Le retardateur de vulcanisation de la composition T est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (n°CAS 17796-82-6). Chaque composition 1 à 5 comprend au plus 0,20 pce borne incluse d'un retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde. En l'espèce, chaque composition 1 à 5 est dépourvue de retardateur de vulcanisation autre que la résine époxyde, plus précisément dépourvue de N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

**[0132]** La résine époxyde des compositions 2 et 4 comprend au moins un noyau aromatique par motif, en l'espèce un noyau benzénique par motif. La résine époxyde comprend, en moyenne, entre 3 et 10 fonctions époxydes par molécule, de préférence entre 4 et 7 fonctions époxydes par molécule. En l'espèce, la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether)-co-formaldéhyde] (n°CAS 29690-82-2) également appelée époxy-crésol. La résine époxyde de la composition 5 est le polyglycérol polyglycidyl éther commercialisé sous le nom Denacol EX512 (n°CAS 118549-88-5). Les compositions 2, 4 et 5 comprennent au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde. Les compositions 2, 4 et 5 comprennent au moins 0,1 pce borne

- 20 -

incluse, de préférence au moins 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au moins 1,5 pce borne incluse de la résine époxyde.

**[0133]** L'oxyde métallique des compositions 3, 4 et 5 est choisi parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux. En l'espèce, l'oxyde métallique des compositions 3, 4 et 5 est l'oxyde de calcium CaO (n°CAS 1305-78-8). Les compositions 3, 4 et 5 comprennent au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,5 pce de l'oxyde métallique. Les compositions 3, 4 et 5 comprennent au moins 0,05 pce borne incluse et de préférence au moins 0,1 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

**[0134] Préparation des compositions testées**

**[0135]** Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale (notée Tmax) comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation ; de telles phases ont été décrites par exemple dans les documents précités EP 501227, EP 735088, WO00/05300, WO00/05301 ou W002/083782.

**[0136]** A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge inorganique renforçante, anti-oxydant, résine, oxyde métallique et agent de couplage), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation ; lorsque la densité apparente de la charge inorganique renforçante est faible (cas général des silices), il peut être avantageux de fractionner son introduction en deux ou plusieurs parties. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur

interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non- productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

**[0137]** Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors, si nécessaire, le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 minutes.

**[0138]** La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc.

**[0139]** La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou de la taille du pneumatique.

#### **[0140] Test d'adhésion**

**[0141]** On réalise le test de pelage conformément à la norme ASTM D-4393-98 sur des éprouvettes comprenant des câbles métalliques de structure 2.30NF dont une portion est intercalée entre deux bandes réalisées dans la composition de caoutchouc préparée et une autre portion est laissée libre.

**[0142]** On mesure la force nécessaire pour décoller ou peler l'interface câble/caoutchouc entre les câbles et une des deux bandes. L'aspect de l'interface pelée est évalué par une note représentative du faciès de pelage.

**[0143]** La note de faciès de l'éprouvette témoin comprenant deux bandes de caoutchouc réalisée avec la composition est notée 100.

**[0144]** Si, pour une composition donnée, le nombre de câbles dénudés est inférieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin, l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est meilleure que celle de l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus élevée (supérieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés. A l'inverse, si, pour une composition donnée, le nombre de câble dénudés est supérieur au nombre de câbles dénudés de l'éprouvette témoin,

- 22 -

l'adhésion des câbles à la bande de caoutchouc est moins bonne que celle de l'éprouvette témoin et donc la note de faciès est plus petite (inférieure à 100), proportionnellement au nombre de câbles non dénudés.

**[0145]** Le test d'adhésion décrit ci-dessus est réalisé avec des éprouvettes vulcanisées et/ou vieilles dans différentes conditions A, B, C et D.

**[0146]** La condition A (cuisson normale) correspond à un test effectué sur une éprouvette cuite pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C.

**[0147]** La condition B (vieillesse humide à cru) correspond à un test effectué sur une éprouvette comprenant la composition crue et vieillie pendant plusieurs jours à une température supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

**[0148]** La condition C (vieillesse sous atmosphère corrosive) correspond à un test effectué sur une éprouvette comprenant la composition crue et vieillie pendant plusieurs jours dans une solution de NaCl.

**[0149]** La condition D (vieillesse humide à cuit) correspond à un test effectué sur une éprouvette cuite pendant une durée inférieure à 1 heure à une température supérieure à 100°C et vieillie pendant plusieurs jours à une température supérieure à 30°C et à plus de 50% d'humidité relative.

**[0150]** On comprendra que plus l'adhésion mesurée est élevée, meilleure est la performance adhésive de la composition de gommage et donc meilleure sont les propriétés d'endurance en fatigue-fretting et de résistance aux agressions du pneumatique comprenant un câble comprenant une telle composition de gommage.

**[0151]** On a rassemblé les résultats du test d'adhésion dans les différentes conditions dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

|   | T   | 1   | 2   | 3  | 4   | 5         |
|---|-----|-----|-----|----|-----|-----------|
| A | 100 | 95  | 90  | 90 | 98  | 60        |
| B | 100 | 86  | 105 | 90 | 108 | Non testé |
| C | 100 | 102 | 102 | 98 | 104 | Non testé |
| D | 100 | 100 | 100 | 94 | 100 | Non testé |

**[0152]** La composition 4 présente des performances d'adhésion au moins équivalentes à la composition T de l'état de la technique quelles que soient les conditions de test sauf en condition A, conditions pour lesquelles l'écart n'est toutefois pas significatif. La composition 4 présente des performances supérieures à la composition T de l'état de la technique dans les conditions B et C.

[0153] La comparaison des compositions 1 et 4 montre que l'absence seule de retardateur de vulcanisation n'est pas responsable des performances d'adhésion de la composition des câbles selon l'invention.

[0154] L'utilisation de la résine époxyde sans l'oxyde (composition 2) ou l'utilisation de l'oxyde sans la résine époxyde (composition 3) ne permet pas d'obtenir des performances d'adhésion au moins aussi élevées que la composition des câbles selon l'invention, notamment dans la condition A. Ainsi, la comparaison des compositions 2, 3 et 4 montre que la résine époxyde et l'oxyde sont, en combinaison, responsables des performances d'adhésion de la composition 4.

[0155] La résine époxyde de la composition 4 comprenant au moins un noyau aromatique par motif permet d'améliorer, en combinaison avec l'oxyde métallique, les performances d'adhésion avec l'élément de renfort métallique contrairement à d'autres résines époxy à chaînes aliphatiques saturées, par exemple celle de la composition 5.

#### [0156] Propriétés avant cuisson

##### [0157] Plasticité Mooney

[0158] La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange généralement cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C et ici 60°C. Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

##### [0159] Rhéométrie

[0160] Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique,  $\Delta$ Couple, en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : T<sub>0</sub> est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ; T <sub>$\alpha$</sub>  (par exemple T<sub>95</sub>) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de  $\alpha\%$ , c'est-à-dire  $\alpha\%$  (par exemple 95%) de l'écart entre les couples minimum et maximum.

**[0161] Propriétés après cuisson****[0162] Essais de traction**

**[0163]** Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture des compositions de gomme. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), à 100% d'allongement (notés MA100) et à 300% d'allongement (notés MA300).

**[0164]** On a rassemblé les résultats des mesures de propriétés avant et après cuisson des différentes compositions dans le tableau 3 ci-dessous. Les valeurs des différentes propriétés sont indiquées en unité relative (U.R) par rapport aux valeurs des propriétés correspondantes de la composition T. Lorsque la valeur de la propriété est supérieure à 100, la valeur de la propriété est supérieure à celle de la composition T. A l'inverse, lorsque la valeur de la propriété est inférieure à 100, la valeur de la propriété est inférieure à celle de la composition T.

**Tableau 3**

| Composition                     | T   | 1   | 2   | 3   | 4   |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| <b>Propriétés avant cuisson</b> |     |     |     |     |     |
| Mooney (U.R)                    | 100 | 103 | 102 | 108 | 104 |
| Ti (U.R)                        | 100 | 225 | 325 | 213 | 338 |
| T95 (U.R)                       | 100 | 124 | 187 | 108 | 168 |
| <b>Propriétés après cuisson</b> |     |     |     |     |     |
| MA10 (U.R)                      | 100 | 99  | 89  | 107 | 86  |
| MA100 (U.R)                     | 100 | 114 | 86  | 117 | 86  |
| MA300 (U.R)                     | 100 | 113 | 83  | 120 | 83  |

**[0165]** La plasticité Mooney des compositions 1 à 4 est peu modifiée par rapport à celle de la composition T. Ainsi, la fluidité de composition 4 n'est pas ou peu modifiée ce qui permet d'adapter rapidement les procédés industriels utilisant la composition 4.

**[0166]** La cinétique de vulcanisation des compositions 1, 2 et 4 est plus lente que celle de la composition T, en particulier celle des compositions 2 et 4. La comparaison des compositions T et 1 montre un effet retardateur de la disparition simultanée du sel de cobalt et du retardateur de vulcanisation. La comparaison des compositions 1, 2 et 4 montre que la seule présence de la résine permet de ralentir la cinétique de

- 25 -

vulcanisation et que ce n'est pas l'absence de sel de cobalt qui induit l'effet retardateur. Ainsi, la résine peut donc compléter, voire remplacer, partiellement ou totalement, le N-(Cyclohexylthio)phthalimide.

5     **[0167]** Les modules sécants nominaux à 10%, 100% et 300% des compositions 1 à 4 sont peu modifiés par rapport à ceux de la composition T.

**[0168]** Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits.

**[0169]** On pourra prévoir de mélanger plusieurs promoteurs d'adhésion.

10    **[0170]** Par exemple que certains fils pourraient être à section non circulaire, par exemple déformé plastiquement, notamment à section sensiblement ovale ou polygonale, par exemple triangulaire, carrée ou encore rectangulaire.

15    **[0171]** Les fils, de section circulaire ou non, par exemple un fil ondulé, pourront être vrillés, tordus en forme d'hélice ou en zig-zag. Dans de tels cas, il faut bien sûr comprendre que le diamètre du fil représente le diamètre du cylindre de révolution imaginaire qui entoure le fil (diamètre d'encombrement), et non plus le diamètre (ou toute autre taille transversale, si sa section n'est pas circulaire) du fil d'âme lui-même.

20    **[0172]** Pour des raisons de faisabilité industrielle, de coût et de performance globale, on préfère mettre en œuvre l'invention avec des fils linéaires, c'est-à-dire droit, et de section transversale conventionnelle circulaire.

**[0173]** On pourra également envisager un câble multitorons gommé in situ conforme à l'invention et de structure 1xN dans laquelle N représente le nombre de torons enroulés ensemble en hélice.

25    **[0174]** On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que celles-ci soient compatibles entre elles.

REVENDICATIONS

1. Câble monotoron gommé in situ (C) comprenant :

- une couche interne du câble (CT1) comprenant N1 fil(s) interne(s),
  - une couche externe du câble (CT3) comprenant N3 fils externes enroulés en hélice
- 5 autour de la couche interne du câble,
- une composition de caoutchouc (20) disposée entre la couche interne du câble et la couche externe du câble,

**caractérisé en ce que** la composition de caoutchouc (20) comprend un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un

10 noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

2. Câble monotoron gommé in situ (C) selon la revendication précédente, dans lequel le noyau aromatique est benzénique.

15 3. Câble monotoron gommé in situ (C) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la résine époxyde est le poly[(o-cresylglycidylether-)co-formaldéhyde].

4. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de métaux

20 alcalino-terreux, les oxydes de métaux alcalins et les oxydes de métaux de transition, de préférence parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux et les oxydes de métaux alcalins et plus préférentiellement parmi les oxydes de métaux alcalino-terreux.

5. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications

25 précédentes, dans lequel l'oxyde métallique est un oxyde de calcium.

6. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de caoutchouc (20) comprend au plus 8 pce borne incluse, de préférence au plus 6 pce borne incluse et plus préférentiellement au

30 plus 4 pce borne incluse de la résine époxyde.

7. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition de caoutchouc (20) comprend au plus 3 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au

35 plus 0,5 pce borne incluse de l'oxyde métallique.

8. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la composition de caoutchouc (20) est présente dans chacun des capillaires situés entre le ou les N1 fil(s) interne(s) de la couche interne (CT1) et les N3 fils externes de la couche externe (CT3).

9. Câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant une couche intermédiaire du câble (CT2) comprenant N2 fils intermédiaires enroulés en hélice autour de la couche interne (CT1) du câble, les N3 fils externes de la couche externe (CT3) du câble étant enroulés en hélice autour de la couche intermédiaire (CT2) du câble.

10. Câble monotoron gommé in situ (C) selon la revendication 9, dans lequel la composition de caoutchouc (20) est présente dans chacun des capillaires situés entre le ou les N1 fil(s) interne(s) de la couche interne (CT1) et les N2 fils intermédiaires de la couche intermédiaire (CT2).

11. Câble monotoron gommé in situ (C) selon la revendication 9 ou 10, dans lequel la composition de caoutchouc (20) est présente dans chacun des capillaires situés entre les N2 fils intermédiaires de la couche intermédiaire (CT2) et les N3 fils externes de la couche externe (CT3).

12. Câble multi-torons gommé in situ (C'), **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins un toron étant un câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Câble multi-torons gommé in situ (C') selon la revendication précédente, comprenant :

- une couche interne du câble (CCI) comprenant T1 toron(s) interne(s) (TI),
- une couche externe du câble (CCE) comprenant T2 torons externes (TE) enroulés en hélice autour de la couche interne (CCI) du câble,
- au moins un des torons interne et/ou externe étant un câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

14. Câble multi-torons gommé in situ (C') selon la revendication 13, dans lequel chaque toron externe (TE) est un câble monotoron gommé in situ selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

5

15. Câble multi-torons gommé in situ (C') selon la revendication 13 ou 14, dans lequel chaque toron interne (TI) est un câble monotoron gommé in situ selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

10

16. Câble multi-torons gommé in situ (C') selon l'une des revendications 13 à 15, comprenant une composition de caoutchouc (20) disposée entre la couche interne (CCI) des T1 toron(s) interne(s) (TI) du câble et la couche externe (CCE) des T2 torons externes (TE) du câble (C'), la composition de caoutchouc (20) comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

15

17. Câble multi-torons gommé in situ (C'), **caractérisé en ce qu'il comprend :**

- une couche interne (CCI) du câble comprenant T1 toron(s) interne(s) (TI),
- une couche externe (CCE) du câble comprenant T2 torons externes (TE)

20

enroulés en hélice autour de la couche interne (CCI) du câble,

- une composition de caoutchouc (20) disposée entre la couche interne (CCI) du câble (C') et la couche externe (CCE) du câble, la composition de caoutchouc (20) comprenant un oxyde métallique et une résine époxyde comprenant au moins un motif comprenant un noyau aromatique et/ou une chaîne aliphatique insaturée.

25

18. Utilisation d'un câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'un câble multi-torons gommé in situ (C') selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 pour le renforcement d'un article ou produit semi-fini en caoutchouc.

30

19. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle l'article en caoutchouc est un pneumatique.

35

20. Pneumatique comprenant un câble monotoron gommé in situ (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'un câble multi-torons gommé in situ (C') selon l'une quelconque des revendications 12 à 17.

1/8

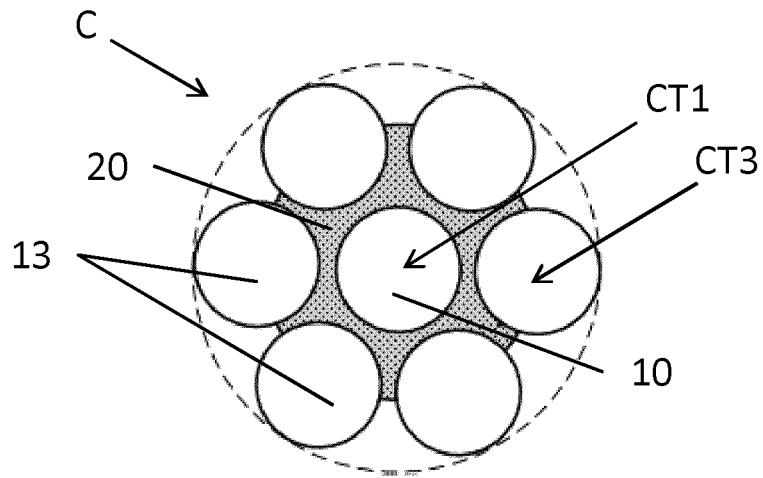


Fig. 1

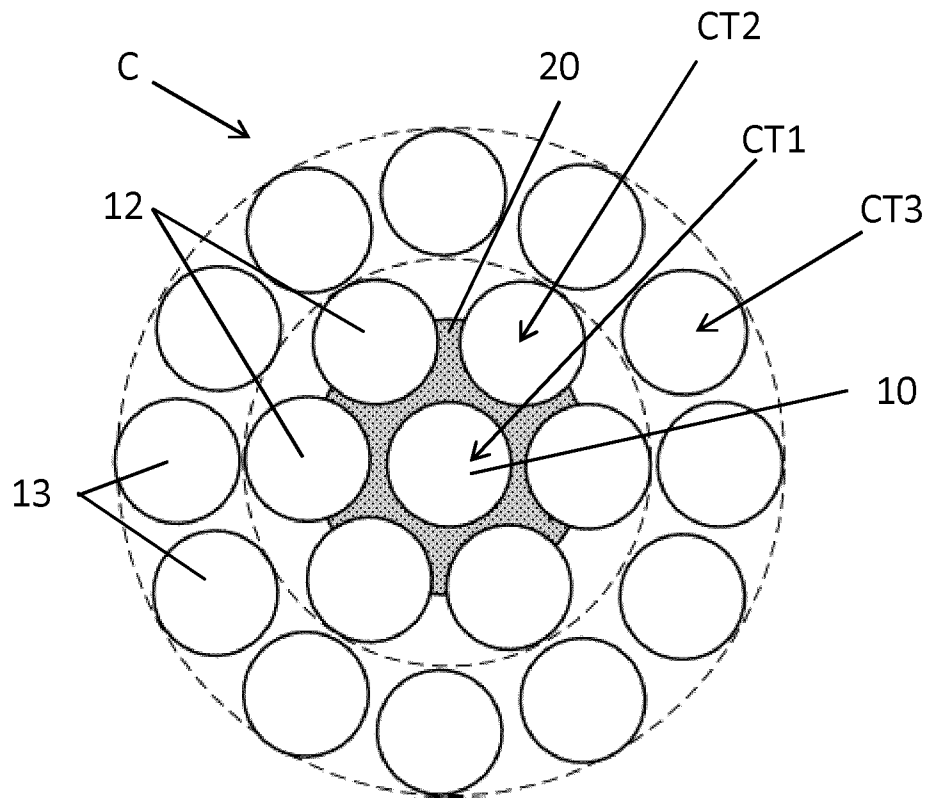


Fig. 2

2/8

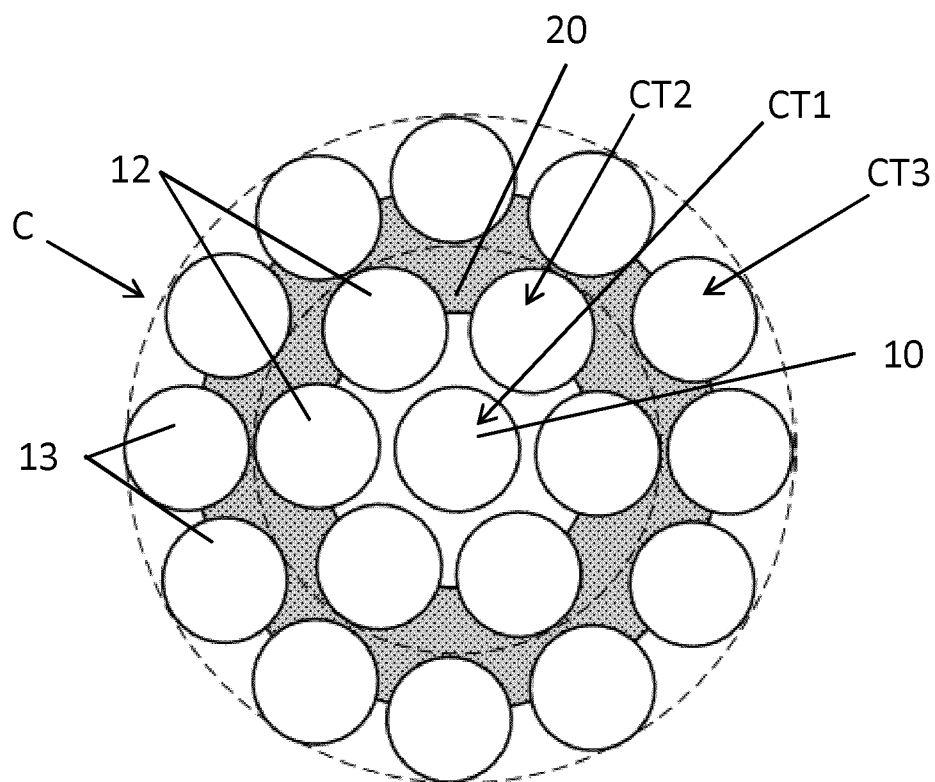


Fig. 3

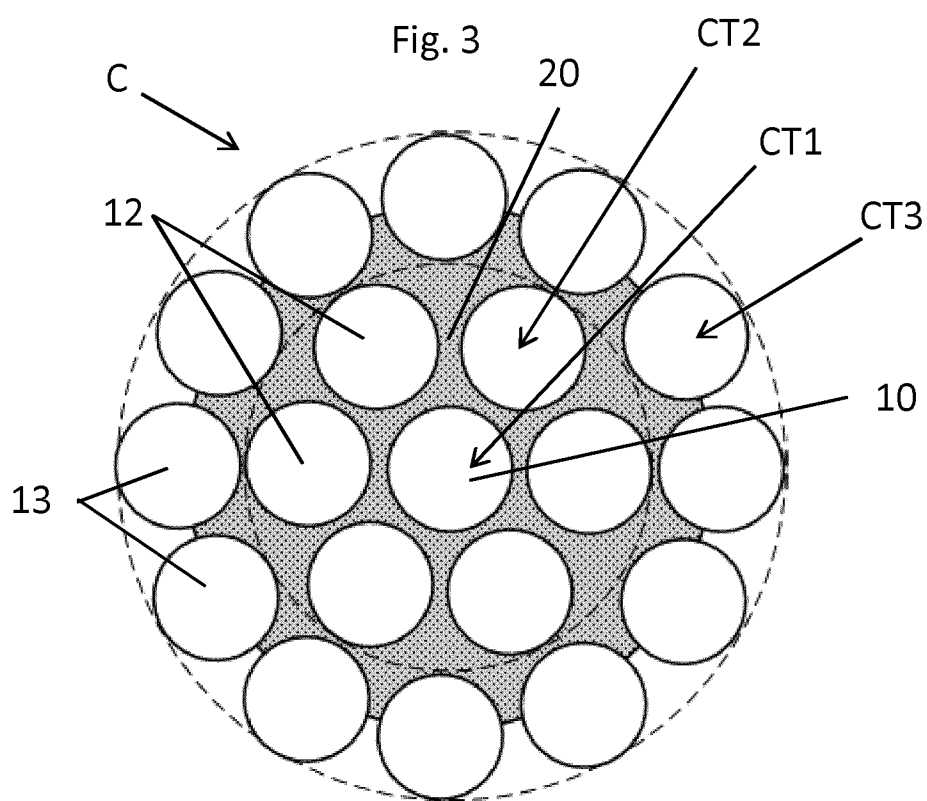


Fig. 4

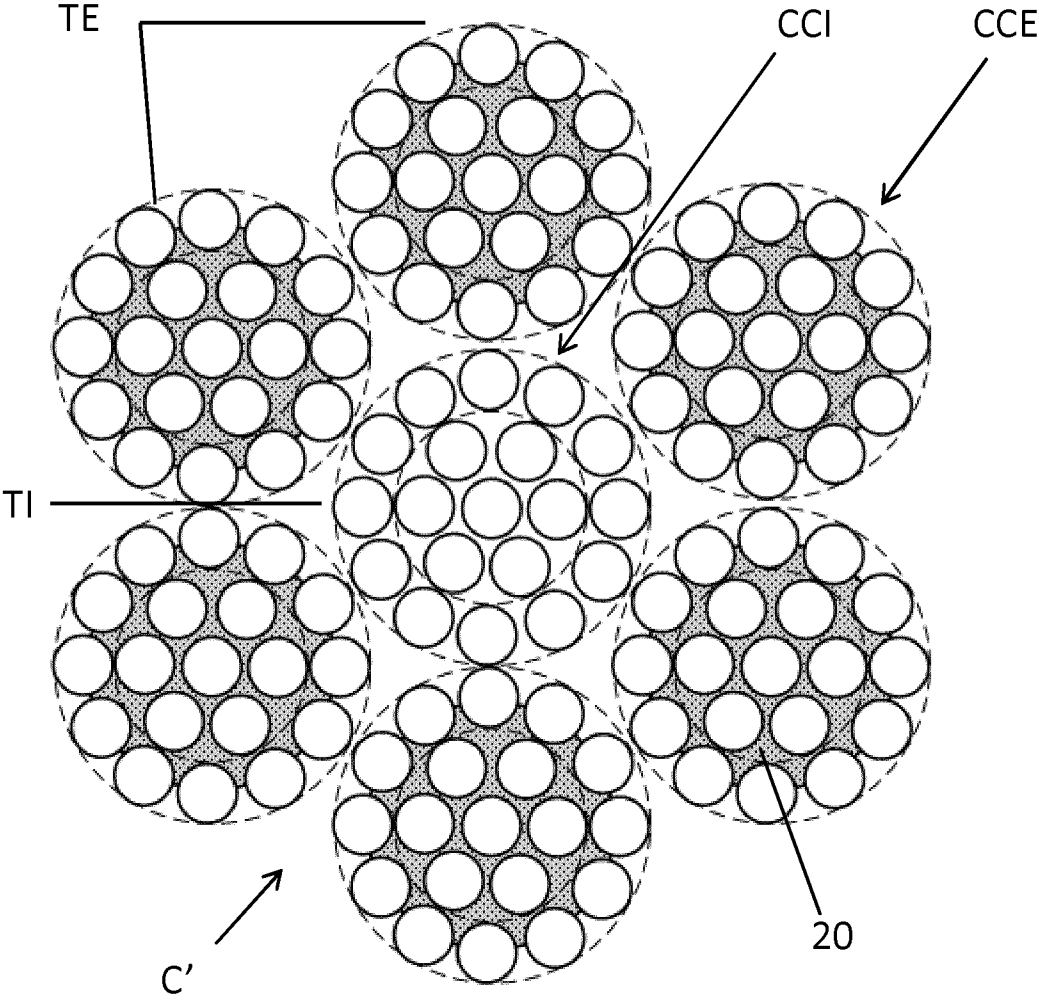


Fig. 5

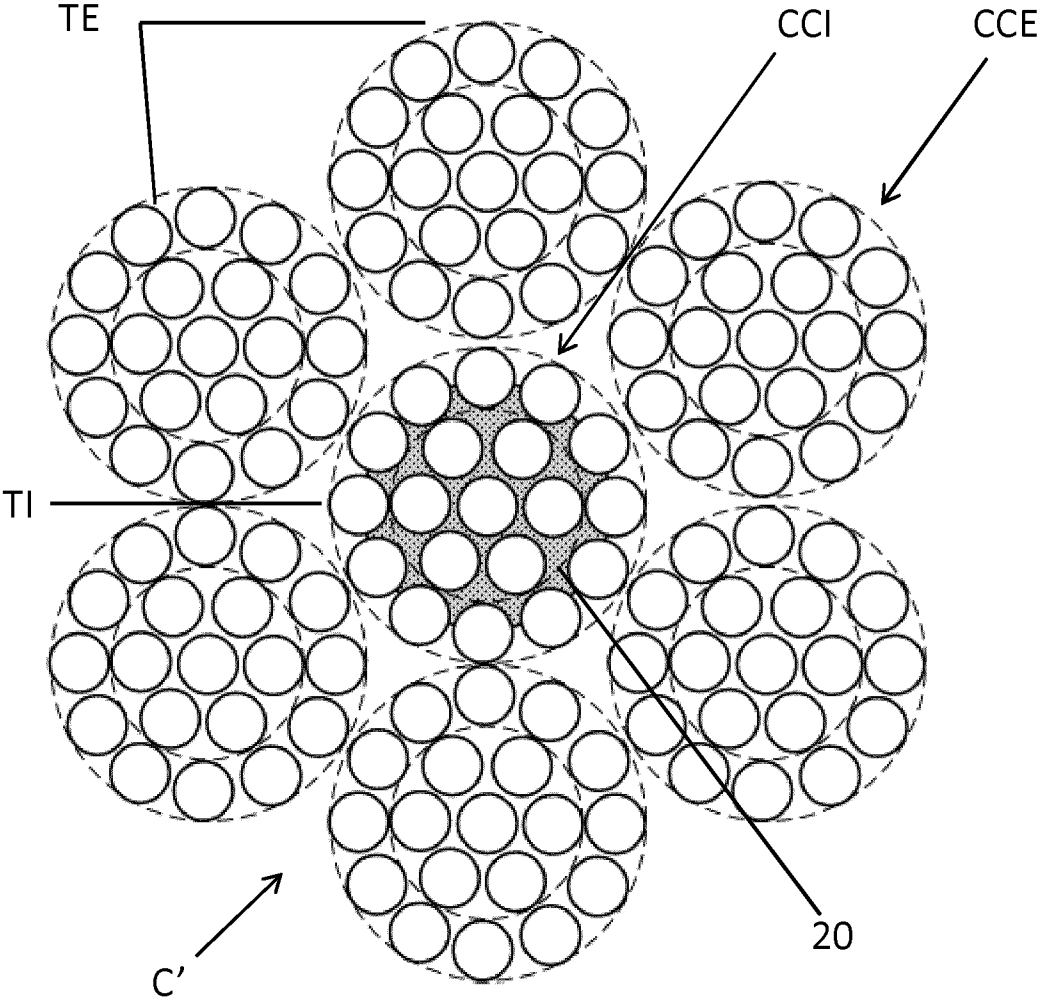


Fig. 6

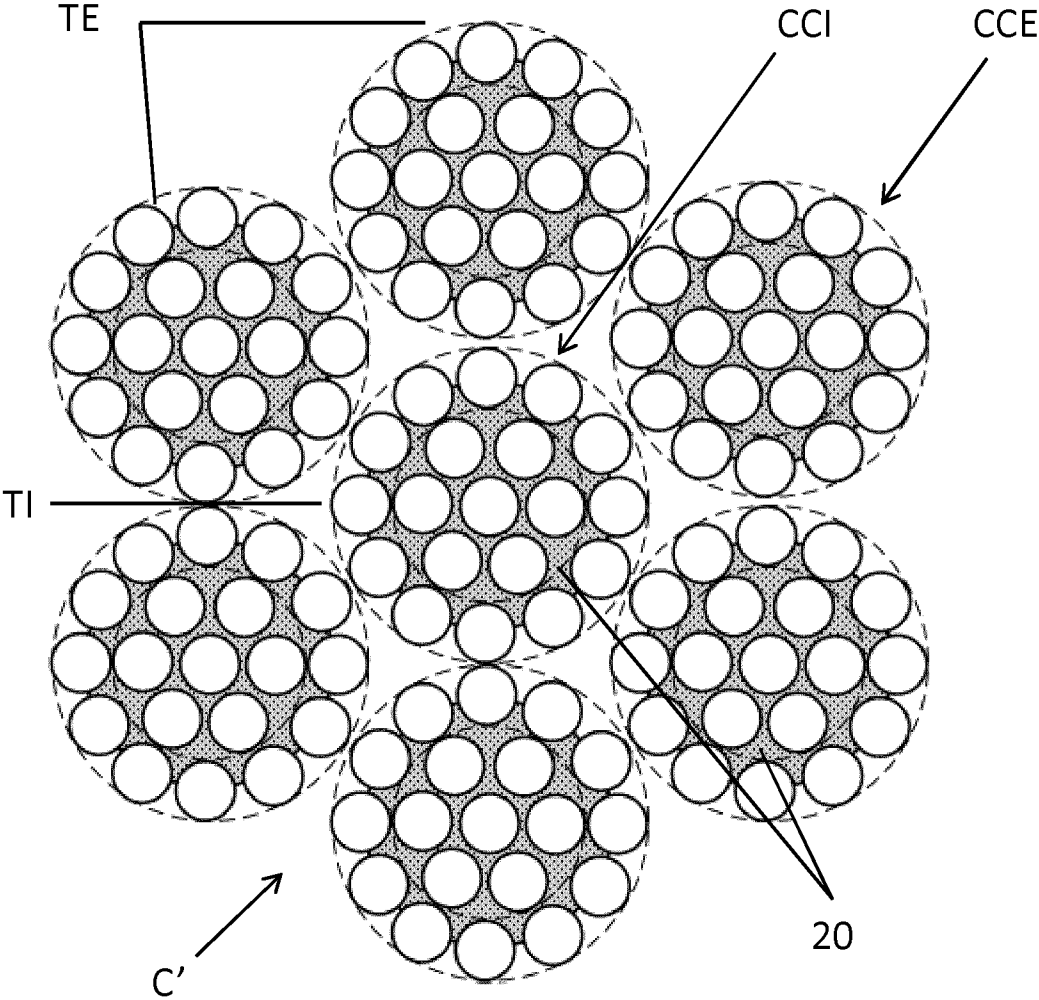


Fig. 7

6/8

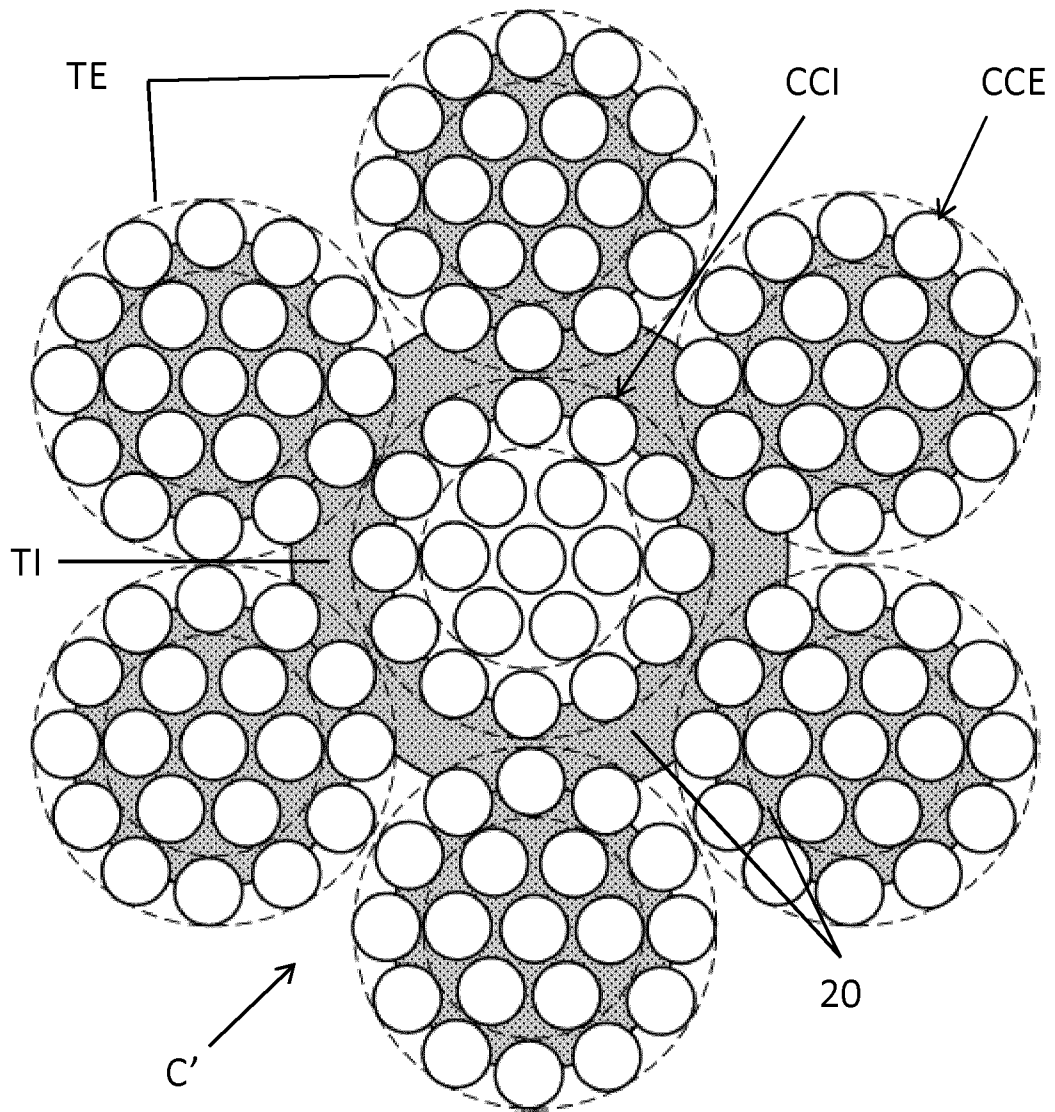


Fig. 8

7/8

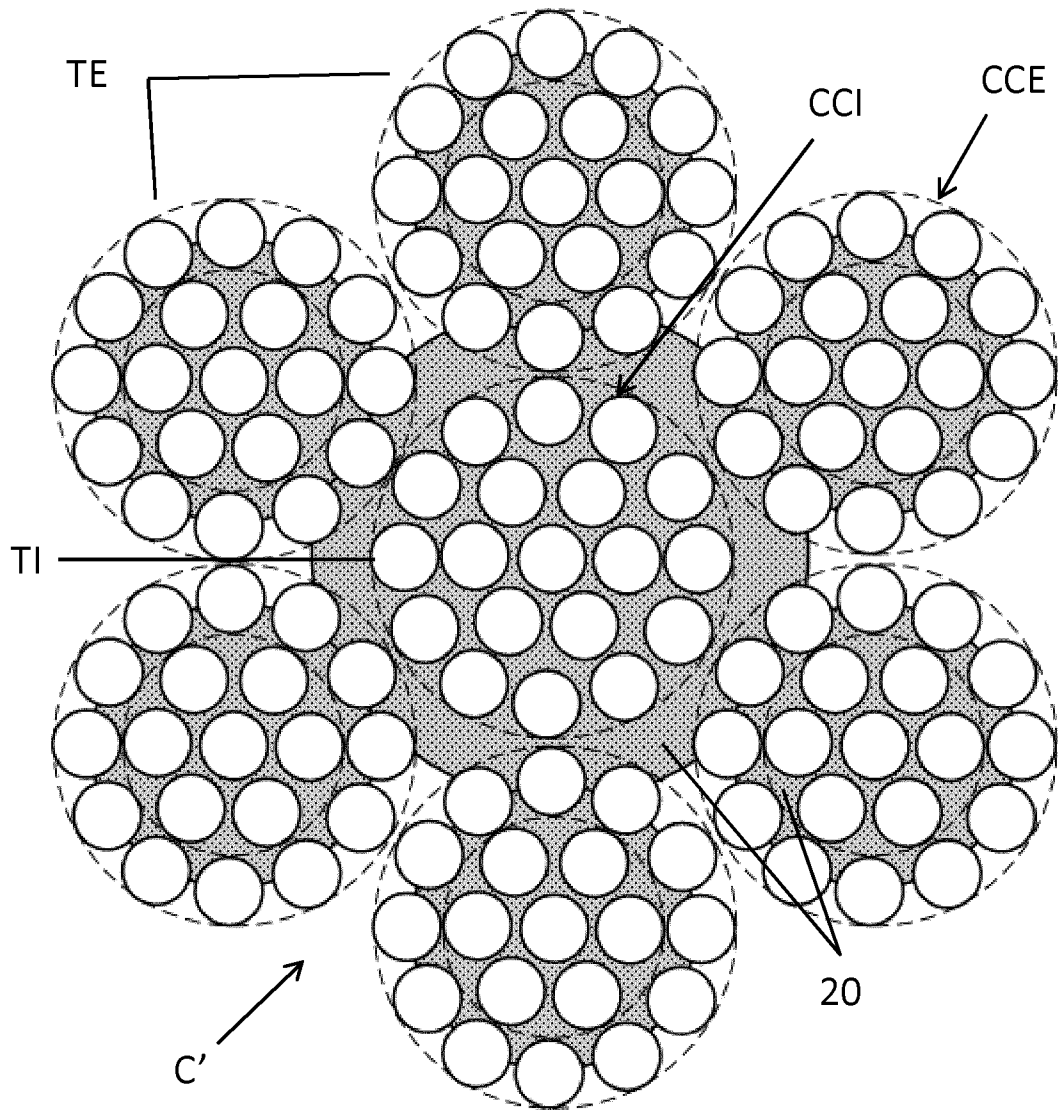


Fig. 9

8/8

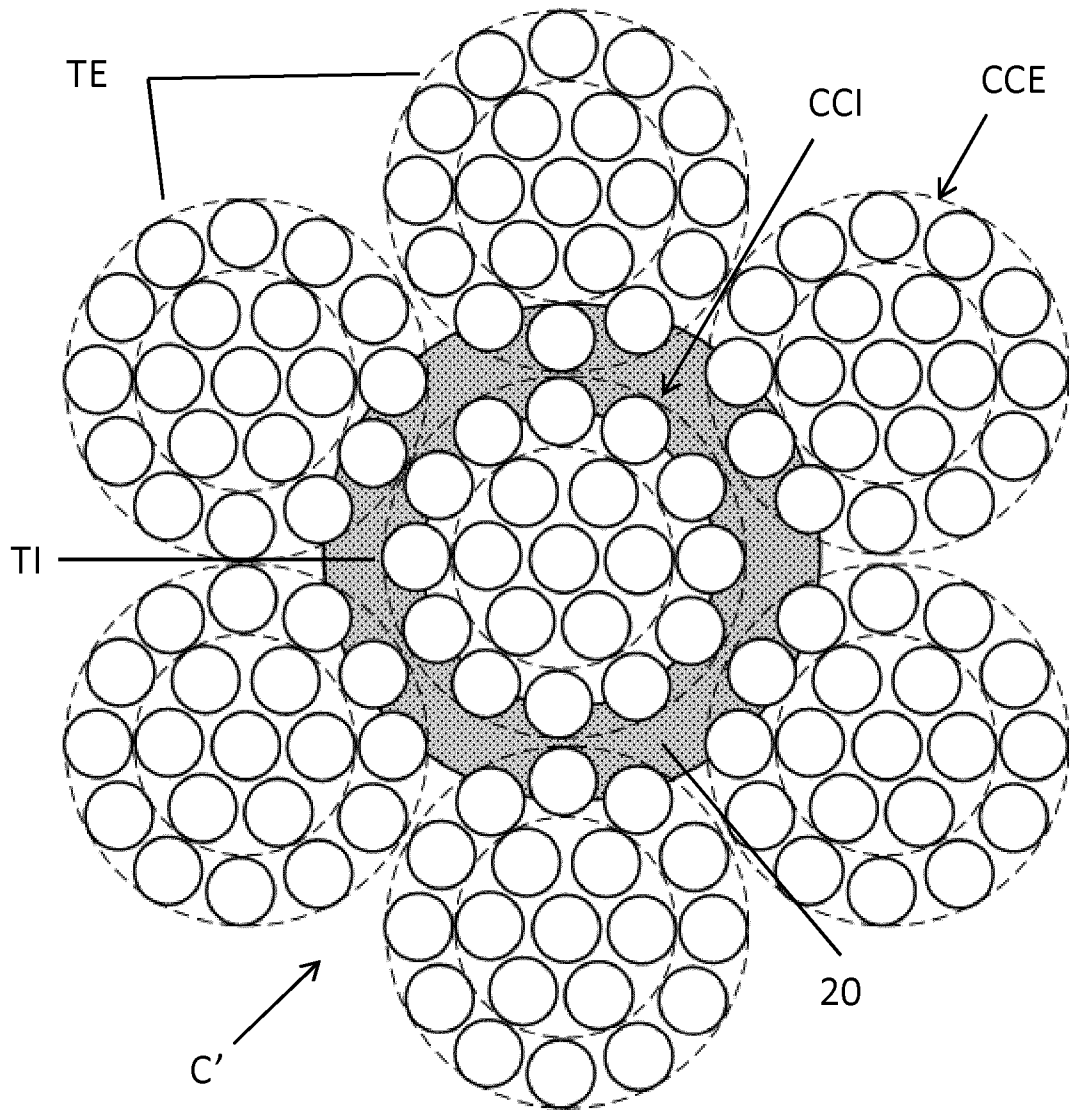


Fig. 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/063012

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D07B1/06 B60C9/00 C08L7/00 D07B1/16  
ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D07B B60C C08L

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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | EP 2 423 381 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP])<br>29 February 2012 (2012-02-29)<br>paragraph [0006] - paragraph [0012]<br>paragraph [0014] - paragraph [0025];<br>figures 1-2<br>paragraph [0032]<br>paragraph [0037] - paragraph [0038]<br>----- | 1-20                  |
| Y         | FR 2 995 314 A1 (MICHELIN & CIE [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>14 March 2014 (2014-03-14)<br>the whole document<br>-----<br>-/-                                                                                                      | 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

14 September 2015

Date of mailing of the international search report

01/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollet, Didier

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/063012

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                        |                       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
| Y                                                    | FR 2 951 182 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>15 April 2011 (2011-04-15)<br>page 2, line 8 - page 3, line 32<br>page 11, line 29 - page 12, line 3<br>page 14, line 15 - page 15, line 29;<br>examples 2-5; table 1<br>----- | 1-4,6-20              |
| Y                                                    | WO 01/64782 A1 (PIRELLI [IT]; SCHAAL<br>STEPHANE [IT]; CORAN AUBERT Y [US];<br>MOWDOOD SYED)<br>7 September 2001 (2001-09-07)<br>page 33, line 5 - line 19; example SS3;<br>table 11<br>-----                                                          | 1-4,6-20              |
| X,P                                                  | WO 2014/090966 A2 (MICHELIN & CIE [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>19 June 2014 (2014-06-19)<br>the whole document<br>-----                                                                                                                        | 1-20                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063012

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date       |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|
| EP 2423381                                | A1                  | 29-02-2012                 | CN 102459751 A 16-05-2012 |
|                                           |                     | EP 2423381 A1              | 29-02-2012                |
|                                           |                     | JP 5513002 B2              | 04-06-2014                |
|                                           |                     | JP 2010248670 A            | 04-11-2010                |
|                                           |                     | US 2012055602 A1           | 08-03-2012                |
|                                           |                     | WO 2010122772 A1           | 28-10-2010                |
| -----                                     |                     |                            |                           |
| FR 2995314                                | A1                  | 14-03-2014                 | NONE                      |
| -----                                     |                     |                            |                           |
| FR 2951182                                | A1                  | 15-04-2011                 | CN 102575068 A 11-07-2012 |
|                                           |                     | EP 2488582 A1              | 22-08-2012                |
|                                           |                     | FR 2951182 A1              | 15-04-2011                |
|                                           |                     | JP 5714593 B2              | 07-05-2015                |
|                                           |                     | JP 2013507507 A            | 04-03-2013                |
|                                           |                     | KR 20120098615 A           | 05-09-2012                |
|                                           |                     | RU 2012119600 A            | 20-11-2013                |
|                                           |                     | US 2012283360 A1           | 08-11-2012                |
|                                           |                     | WO 2011045342 A1           | 21-04-2011                |
| -----                                     |                     |                            |                           |
| WO 0164782                                | A1                  | 07-09-2001                 | AT 415451 T 15-12-2008    |
|                                           |                     | AU 4182801 A               | 12-09-2001                |
|                                           |                     | BR 0108839 A               | 17-12-2002                |
|                                           |                     | EP 1259565 A1              | 27-11-2002                |
|                                           |                     | JP 2003525333 A            | 26-08-2003                |
|                                           |                     | US 6482884 B1              | 19-11-2002                |
|                                           |                     | US 2003158317 A1           | 21-08-2003                |
|                                           |                     | US 2003187110 A1           | 02-10-2003                |
|                                           |                     | WO 0164782 A1              | 07-09-2001                |
| -----                                     |                     |                            |                           |
| WO 2014090966                             | A2                  | 19-06-2014                 | FR 2999189 A1 13-06-2014  |
|                                           |                     | WO 2014090966 A2           | 19-06-2014                |
| -----                                     |                     |                            |                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/063012

| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>INV. D07B1/06 B60C9/00 C08L7/00 D07B1/16<br>ADD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>D07B B60C C08L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| 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)<br>EPO-Internal, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| Catégorie*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                    | no. des revendications visées                                                                                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP 2 423 381 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP])<br>29 février 2012 (2012-02-29)<br>alinéa [0006] - alinéa [0012]<br>alinéa [0014] - alinéa [0025]; figures 1-2<br>alinéa [0032]<br>alinéa [0037] - alinéa [0038]<br>----- | 1-20                                                                                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | FR 2 995 314 A1 (MICHELIN & CIE [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>14 mars 2014 (2014-03-14)<br>le document en entier<br>-----<br>-/--                                                                          | 1-20                                                                                                                      |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| * Catégories spéciales de documents cités:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> |                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                           |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée<br><br><div style="text-align: center;">14 septembre 2015</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                   | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale<br><br><div style="text-align: center;">01/10/2015</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                   | Fonctionnaire autorisé<br><br><div style="text-align: center;">Pollet, Didier</div>                                       |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                                                                                                                                |                               |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie*                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                                                                                 | no. des revendications visées |
| Y                                               | FR 2 951 182 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>15 avril 2011 (2011-04-15)<br>page 2, ligne 8 - page 3, ligne 32<br>page 11, ligne 29 - page 12, ligne 3<br>page 14, ligne 15 - page 15, ligne 29;<br>exemples 2-5; tableau 1<br>----- | 1-4,6-20                      |
| Y                                               | WO 01/64782 A1 (PIRELLI [IT]; SCHAAL<br>STEPHANE [IT]; CORAN AUBERT Y [US];<br>MOWDOOD SYED)<br>7 septembre 2001 (2001-09-07)<br>page 33, ligne 5 - ligne 19; exemple SS3;<br>tableau 11<br>-----                                                              | 1-4,6-20                      |
| X,P                                             | WO 2014/090966 A2 (MICHELIN & CIE [FR];<br>MICHELIN RECH TECH [CH])<br>19 juin 2014 (2014-06-19)<br>le document en entier<br>-----                                                                                                                             | 1-20                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/063012

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |    | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|----|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP 2423381                                      | A1 | 29-02-2012             | CN 102459751 A                          | 16-05-2012             |
|                                                 |    |                        | EP 2423381 A1                           | 29-02-2012             |
|                                                 |    |                        | JP 5513002 B2                           | 04-06-2014             |
|                                                 |    |                        | JP 2010248670 A                         | 04-11-2010             |
|                                                 |    |                        | US 2012055602 A1                        | 08-03-2012             |
|                                                 |    |                        | WO 2010122772 A1                        | 28-10-2010             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2995314                                      | A1 | 14-03-2014             | AUCUN                                   |                        |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| FR 2951182                                      | A1 | 15-04-2011             | CN 102575068 A                          | 11-07-2012             |
|                                                 |    |                        | EP 2488582 A1                           | 22-08-2012             |
|                                                 |    |                        | FR 2951182 A1                           | 15-04-2011             |
|                                                 |    |                        | JP 5714593 B2                           | 07-05-2015             |
|                                                 |    |                        | JP 2013507507 A                         | 04-03-2013             |
|                                                 |    |                        | KR 20120098615 A                        | 05-09-2012             |
|                                                 |    |                        | RU 2012119600 A                         | 20-11-2013             |
|                                                 |    |                        | US 2012283360 A1                        | 08-11-2012             |
|                                                 |    |                        | WO 2011045342 A1                        | 21-04-2011             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 0164782                                      | A1 | 07-09-2001             | AT 415451 T                             | 15-12-2008             |
|                                                 |    |                        | AU 4182801 A                            | 12-09-2001             |
|                                                 |    |                        | BR 0108839 A                            | 17-12-2002             |
|                                                 |    |                        | EP 1259565 A1                           | 27-11-2002             |
|                                                 |    |                        | JP 2003525333 A                         | 26-08-2003             |
|                                                 |    |                        | US 6482884 B1                           | 19-11-2002             |
|                                                 |    |                        | US 2003158317 A1                        | 21-08-2003             |
|                                                 |    |                        | US 2003187110 A1                        | 02-10-2003             |
|                                                 |    |                        | WO 0164782 A1                           | 07-09-2001             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |
| WO 2014090966                                   | A2 | 19-06-2014             | FR 2999189 A1                           | 13-06-2014             |
|                                                 |    |                        | WO 2014090966 A2                        | 19-06-2014             |
| -----                                           |    |                        |                                         |                        |