



- (51) Classification internationale des brevets :
B60C 11/00 (2006.01) *D06M 11/11* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *D01F 6/14* (2006.01)
D02G 3/48 (2006.01) *C08J 5/06* (2006.01)

- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/073127

- (22) Date de dépôt international :
6 novembre 2013 (06.11.2013)

- (25) Langue de dépôt : français

- (26) Langue de publication : français

- (30) Données relatives à la priorité :
1260867 15 novembre 2012 (15.11.2012) FR

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

- (72) Inventeur : **GORNARD, Benjamin**; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Dgd/pi - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

- (74) Mandataire : **DEQUIRE, Philippe**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, F-63040 CLERMONT-FERRAND Cedex 9 (FR).

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

- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title : RUBBER COMPOSITE REINFORCED WITH A POLYVINYL ALCOHOL MATERIAL

(54) Titre : COMPOSITE DE CAOUTCHOUC RENFORCE D'UN MATERIAU A BASE D'ALCOOL POLYVINYLIQUE

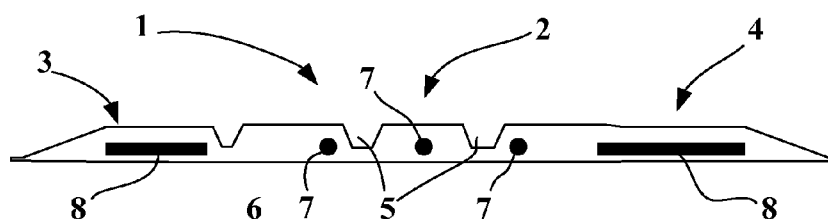


Fig. 1

(57) Abstract : A rubber composite reinforced with a polyvinyl alcohol material, characterised in that the surface of the reinforcing material made from polyvinyl alcohol is bonded by an acid treatment and by heat treatment.

(57) Abrégé : Composite de caoutchouc renforcé d'un matériau à base d'alcool polyvinylique, caractérisé en ce que la surface du matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est adhésiée par un traitement acide et par un traitement thermique.



COMPOSITE DE CAOUTCHOUC RENFORCE D'UN MATERIAU A BASE D'ALCOOL POLYVINYLIQUE

Domaine de l'invention

5 [0001] La présente invention est relative aux composites de caoutchouc, des matériaux textiles et des solutions destinées à faire adhérer de tels matériaux textiles à des matrices caoutchouteuses telles que celles utilisées couramment dans les articles finis ou produits semi-finis en caoutchouc.

[0002] Elle concerne particulièrement l'utilisation comme matériau de renforcement de
10 matériaux à base d'alcool polyvinylique dans le cas de structures de bandages pneumatiques.

État de la technique

[0003] L'utilisation de matériaux à base d'alcool polyvinylique est bien connue.

[0004] Le document FR 2 935 638 A1 décrit un bandage pneumatique avec une carcasse
15 renforcée par une nappe à base d'alcool polyvinylique. Ce document précise qu'afin d'améliorer l'adhérence au caoutchouc, le câblé séché à l'état brut est plongé dans une solution de latex de résorcinol-formaldéhyde (RFL), avant d'être séché et soumis à un traitement thermique. La surface des fibres du câblé est ainsi imprégnée de la solution RFL par immersion.

20 [0005] Ces colles présentent comme inconvénient connu de comporter comme substances de base le formaldéhyde (ou formol) ainsi que le résorcinol qu'il est souhaitable de supprimer à terme des compositions adhésives, en raison de l'évolution récente de la réglementation européenne sur ce type de produits.

[0006] Le document US 7,581,575 B2 propose, dans le but de maintenir les propriétés
25 d'usage des bandages pneumatiques lors de leur usure, un bandage pneumatique avec une bande de roulement comprenant un matériau dégradable placé dans une cavité, dans lequel le matériau dégradable est notamment un matériau à base d'alcool polyvinylique. Ce document indique que lorsque la cavité remplie du matériau dégradable devient exposée au

contact avec le sol par l'usure de la bande de roulement du bandage pneumatique, le matériau dégradable se disloque et est évacué de la cavité ce qui se traduit in fine par une augmentation du volume des canaux de la sculpture.

[0007] Les Demanderesses ont toutefois constaté qu'au cours du roulage normal d'un tel
5 bandage pneumatique avec une bande de roulement comprenant un matériau dégradable disposé dans une cavité interne, le matériau dégradable peut se dégrader très vite, bien avant son exposition à l'usure due au contact direct avec un sol de roulage en raison d'une adhérence insuffisante avec le caoutchouc adjacent.

[0008] Ainsi, pour faciliter l'utilisation de matériau de renforcement à base d'alcool
10 polyvinylique est-il souhaitable de trouver de nouvelles solutions pour renforcer l'adhérence de ce matériau au caoutchouc adjacent.

Description brève de l'invention

[0009] Un objet de l'invention est un composite de caoutchouc renforcé constitué d'une
composition de caoutchouc et d'un matériau de renforcement à base d'alcool
15 polyvinylique, ladite composition de caoutchouc étant à base d'au moins une matrice élastomère, une charge renforçante inorganique et un agent de couplage, caractérisé en ce que, avant de combiner la composition de caoutchouc et le matériau de renforcement, la surface du matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est adhésivée par un traitement acide suivi d'un traitement thermique.

20 [0010] On a constaté de manière inattendue que cette surface adhésivée du matériau à base d'alcool polyvinylique permettait d'assurer une adhésion directe et performante du matériau de renforcement à une matrice ou composition de caoutchouc renforcée par une charge inorganique telle que celles couramment utilisées dans des bandages pneumatiques.

[0011] De préférence, le traitement acide est réalisé avec un acide minéral.

25 [0012] On peut choisir avantageusement l'acide minéral dans le groupe des acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, nitrique, bromhydrique.

[0013] Avantageusement, l'acide minéral est l'acide chlorhydrique.

[0014] L'acide minéral peut aussi avantageusement être l'acide sulfurique.

[0015] De préférence, le traitement thermique est conduit sous air à une température comprise entre 150 et 400°C.

[0016] Le traitement thermique peut être conduit pendant une durée de 1 à 30 secondes ; il peut alternativement être conduit jusqu'à un changement de coloration de la surface du
5 matériau de renforcement.

[0017] Selon un premier mode de réalisation préférentiel, le matériau de renforcement est un câblé à base d'alcool polyvinylique.

[0018] Dans ce mode de réalisation, le composite selon un objet de l'invention peut être une nappe de renfort de la carcasse, du sommet ou des flancs d'un bandage pneumatique.

10 [0019] Selon un second mode de réalisation préférentiel, le matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est un matériau dégradable.

[0020] Dans ce mode de réalisation, le composite selon un deuxième objet de l'invention est une bande de roulement d'un bandage pneumatique comportant dans des cavités un matériau de renforcement dégradable à base d'alcool polyvinylique. La surface adhésiée
15 du matériau de renforcement dégradable permet d'assurer une bonne liaison mécanique entre le matériau dégradable et la composition caoutchouteuse adjacente de la bande de roulement du bandage pneumatique. Il en résulte une stabilité renforcée de la bande de roulement lors du roulage du bandage neuf et partiellement usé, du fait de cette bonne adhésion entre le matériau dégradable et la paroi adjacente de la bande de roulement.

20 [0021] De préférence, l'alcool polyvinylique est le constituant majoritaire du matériau dégradable.

[0022] Préférentiellement, l'alcool polyvinylique du matériau dégradable a un taux d'hydrolyse compris entre 50 et 99 %.

[0023] Le taux d'hydrolyse permet de faire varier la solubilité dans l'eau du matériau
25 dégradable, ce qui assure une évacuation plus ou moins rapide dès qu'il est mis en présence d'eau en raison de l'usure de la bande de roulement.

[0024] Avantageusement, l'alcool polyvinylique du matériau dégradable a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 500 000 g/mol.

[0025] Le matériau dégradable à base d'alcool polyvinylique peut aussi comporter un plastifiant, de préférence du glycérol.

[0026] Ce plastifiant permet d'adapter les propriétés mécaniques du matériau dégradable aux propriétés mécaniques du mélange caoutchouteux adjacent de la bande de roulement.

5 [0027] Avantageusement, le matériau dégradable est un jonc disposé dans une cavité de la bande de roulement.

[0028] Selon un mode de réalisation préférentiel, la cavité où est placé le matériau dégradable est disposée radialement intérieurement relativement à une partie usable de la bande de roulement.

10 [0029] Dans ce mode de réalisation, la cavité où est placé le matériau dégradable est interne à la bande de roulement et ne devient exposée à l'usure qu'au-delà d'un seuil d'usure donné. On constate alors que le matériau dégradable selon l'un des objets de l'invention se dissout progressivement au contact de l'eau et est ainsi évacué de la cavité de la bande de roulement. Cela permet à la sculpture du bandage et notamment aux canaux
15 d'évacuation de cette sculpture d'être renforcés par la cavité. Cela permet au bandage de conserver ses performances notamment en capacité d'évacuation d'eau et d'adhérence sur sol mouillé.

[0030] Selon un mode de réalisation, la cavité forme un sillon circonférentiel, lequel peut être par exemple, un sillon droit.

20 [0031] De préférence, la ou les cavités orientées circonférentiellement sont disposées dans la partie centrale de la bande de roulement.

[0032] Selon un autre mode de réalisation, la cavité peut être orientée sensiblement axialement.

[0033] De préférence, la ou les cavités orientées sensiblement axialement sont disposées
25 sur les parties latérales de la bande de roulement du bandage pneumatique.

[0034] Avantageusement, la ou les cavités ne sont exposées que lorsque le taux d'usure de la bande de roulement est supérieur à 50 %. En effet, en particulier dans le cas de pneumatiques touristes, la création de nouvelles cavités dans la bande de roulement à ces taux d'usure permet une amélioration significative des performances sur sol mouillé.

- 5 -

[0035] Avantageusement la matrice élastomère de la composition caoutchouteuse du composite renforcé est à base d'au moins un élastomère diénique.

[0036] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un composite de caoutchouc renforcé d'un matériau à base d'alcool de polyvinyle, comportant au moins les

5 étapes suivantes :

- préparer un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique dont la surface est adhérisée ;
- combiner ledit matériau de renforcement adhérisé avec une composition de caoutchouc réticulable pour former un composite de caoutchouc renforcé ; et
- 10 - réticuler par cuisson le composite ainsi formé.

[0037] Selon un premier mode de réalisation, pour préparer un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique dont la surface est adhérisée :

- on réalise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique ;
- on ajoute un acide minéral ;
- 15 - on fait partiellement évaporer la solution aqueuse obtenue pour obtenir une colle visqueuse ;
- on applique ladite colle sur la surface dudit matériau de renforcement; et
- on effectue un traitement thermique de ladite surface.

[0038] Selon un second mode de réalisation, pour préparer un matériau de renforcement à
20 base d'alcool polyvinylique dont la surface est adhérisée :

- on enduit directement la surface dudit matériau de renforcement d'une solution aqueuse d'acide minéral ; et
- on effectue un traitement thermique de la surface.

[0039] De préférence, le traitement thermique est conduit sous air à une température
25 comprise entre 150 et 400°C.

[0040] Le traitement thermique peut être conduit pendant une durée de 1 à 30 secondes ; il peut alternativement être conduit jusqu'à un changement de coloration de la surface du matériau de renforcement.

[0041] Ce traitement thermique permet l'évaporation de l'eau ainsi qu'une activation de la surface du matériau de renforcement.

[0042] L'invention concerne particulièrement les bandages pneumatiques destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux
5 roues (notamment motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd » – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

Description détaillée de l'invention

10 [0043] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.

[0044] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie
15 le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

[0045] Par l'expression « composition à base de », il faut bien entendu comprendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants de base utilisés pour cette composition, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique
20 proche, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication du matériau de remplissage, de la bande de roulement ou du bandage pneumatique les comportant, en particulier au cours de l'étape de cuisson ou réticulation finale.

[0046] Le terme « bandage pneumatique » couvre à la fois les bandages pneumatiques gonflés à l'air et les bandages non-pneumatiques dont les flancs présentent une résistance
25 structurelle suffisante pour supporter la charge.

[0047] Les termes « caoutchouteux » et « élastomère » sont utilisés de façon équivalente.

Composition caoutchouteuseÉlastomère diénique

[0048] Une caractéristique du composite renforcé conforme à un objet de l'invention est que la matrice élastomère de la composition de caoutchouc comprend préférentiellement
5 un élastomère diénique.

[0049] Par élastomère "diénique", doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) d'unités issues de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

10 [0050] Plus particulièrement, par élastomère diénique, on entend tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant 4 à 12 atomes de carbone, ou tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone. Dans le cas de copolymères, ceux-ci contiennent de 20 à 99% en poids d'unités
15 diéniques et de 1 à 80% en poids d'unités vinylaromatique.

[0051] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-
20 hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

[0052] Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions
25 de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

[0053] Les matrices élastomères de la bande de roulement peuvent aussi comporter au moins un élastomère non diénique à titre minoritaire ou majoritaire.

Charge renforçante

[0054] Une autre caractéristique du composite renforcé conforme à un objet de
5 l'invention est que la composition de caoutchouc comprend préférentiellement une charge inorganique renforçante.

[0055] La charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement
10 comprise entre 20 et 150 nm.

[0056] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu ici toute charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" ou même charge "non-noire" par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen
15 qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de bandages 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.

20 [0057] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, préférentiellement la silice (SiO_2).

[0058] La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices « Ultrasil » 7000 et « Ultrasil »
25 7005 de la société Evonik, les silices « Zeosil » 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, et la silice « Hi-Sil » EZ150G de la société PPG.

[0059] A titre de charge inorganique renforçante, on citera également les charges minérales du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3) ou des

(oxyde)hydroxydes d'aluminium, ou encore des oxydes de titane renforçants, par exemple décrits dans US 6 610 261 et US 6 747 087.

[0060] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, de granulés, ou encore de
5 billes. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

[0061] 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
10 renforçante d'une autre nature, notamment organique telle que du noir de carbone, 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. A titre d'exemple, on peut citer par exemple des noirs de carbone pour pneumatiques tels que
15 décrits par exemple dans les documents brevet WO 96/37547, WO 99/28380.

[0062] Selon un mode de réalisation particulier d'un objet de l'invention, la charge renforçante comprend en plus de la charge inorganique renforçante un noir de carbone à titre minoritaire.

[0063] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les
20 noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé,
25 tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Un noir de carbone de la série N300 est préféré, tel que le noir de carbone N330.

[0064] La silice est tout particulièrement préférée comme charge inorganique renforçante.

Agent de couplage :

[0065] Une caractéristique essentielle du composite renforcé conforme à un objet de l'invention est que la composition de caoutchouc comprend un agent de couplage.

[0066] La fonction usuelle d'un tel agent de couplage est de coupler une charge
5 inorganique renforçante à une matrice élastomère diénique.

[0067] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, il est bien connu d'utiliser un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier
10 des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels.

[0068] Cet agent de couplage (ou agent de liaison) est un composé au moins bifonctionnel et est destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins
15 bifonctionnels.

[0069] Un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée " Y-T-X ", dans laquelle :

- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison
20 pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique ;
- X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
- 25 - T représente un groupe permettant de relier Y et X.

[0070] Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée qui, de manière connue, peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

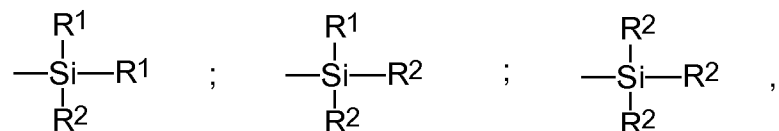
[0071] On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

[0072] Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des
5 silanes polysulfurés répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle :

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné
10 divalent (de préférence un groupement alkylène en C₁-C₁₈ ou un groupement arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement un alkylène en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en particulier le propylène) ;
- les symboles Z, identiques ou différents, répondent à l'une des trois formules ci-après:

15



dans lesquelles:

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux,
20 représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux,
25 représentent un groupe alkoxyle en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxyle en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₈ et cycloalkoxyles en C₅-C₈, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C₁-C₄, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

[0073] Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur

moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

[0074] A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C_1 - C_4)-alkyl(C_1 - C_4)silyl-alkyl(C_1 - C_4)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C_1 - C_4)-dialkyl(C_1 - C_4)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 précitée (ou US 7 217 751).

[0075] A titre d'exemple d'agents de couplage autres qu'un alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule I ci-dessus) tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6 774 255), WO 02/31041 (ou US 2004/051210), et WO2007/061550, ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyl, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

[0076] A titre d'exemples d'autres silanes sulfurés, on citera par exemple les silanes porteurs d'au moins une fonction thiol (-SH) (dits mercaptosilanes) et/ou d'au moins une fonction thiol bloqué, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2010/072685 et WO 2008/055986.

[0077] Bien entendu pourraient être également utilisés des mélanges des agents de couplage précédemment décrits, comme décrit notamment dans la demande WO 2006/125534 précitée.

[0078] La teneur en agent de couplage est avantageusement inférieure à 10 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente préférentiellement de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique. Son taux est préférentiellement compris entre 0,5 et 8 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 3 à 5 pce. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition de caoutchouc.

[0079] Selon un mode de réalisation particulier d'un objet de l'invention où la charge inorganique renforçante est une silice, l'agent de couplage peut être apporté par la silice dont la surface a été au préalable modifiée par un organosilane, comme le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl) ou mercaptosilanes. De telles silices sont commercialisées par Evonik et PPG sous les appellations respectives « Coupsil » et « Ciptane ».

Système de vulcanisation

[0080] Une autre caractéristique du composite renforcé conforme à un objet de l'invention est que la composition de caoutchouc comprend un système de vulcanisation, c'est-à-dire un système à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation.

[0081] On peut utiliser comme accélérateur tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types thiurames, dithiocarbamates de zinc, sulfénamides. Ces accélérateurs sont par exemple choisis dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), disulfure de 20 tétrabenzylthiurame ("TBZTD"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC") et les mélanges de ces composés.

[0082] Un accélérateur de la famille des sulfénamides tel que la CBS est préféré.

[0083] Le soufre est utilisé préférentiellement à un taux égal à ou supérieur à 1 pce. Dans le cas où un agent de donneur de soufre est utilisé à la place ou en conjonction avec du

soufre, le taux de cet agent est ajusté de façon à ce que le taux de soufre total soit préférentiellement égal à ou supérieur à 1 pce.

[0084] Selon un mode de réalisation préférentiel, le taux de soufre est compris dans un domaine allant de 1 à 4 pce, plus préférentiellement de 1 à 3 pce.

- 5 [0085] L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé préférentiellement à un taux compris entre 1 et 6 pce, encore plus préférentiellement compris entre 1 et 5 pce.

[0086] A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels
10 qu'oxyde de zinc, acide stéarique ou composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

[0087] Selon un autre mode de réalisation particulier d'un objet de l'invention, le taux d'oxyde de zinc est inférieur à 8 pce, plus préférentiellement inférieur à 6 pce.

Additifs divers

- 15 [0088] La composition de caoutchouc peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques ou produits semi-finis pour pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des pigments, des agents de protection tels que agents anti-ozonants, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des agents anti-réversion, des résines
20 renforçantes (tels que résorcinol ou bismaléimide), des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène, par exemple l'hexaméthylènetétramine (HMT).

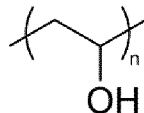
- [0089] Selon un mode de réalisation particulier d'un objet de l'invention, la composition de caoutchouc comprend, en complément d'un agent de couplage, un agent de
25 recouvrement des charges inorganiques qui améliore la dispersion de la charge inorganique dans la matrice caoutchouc. Un tel mode de réalisation est préférentiel lorsque la charge inorganique renforçante n'est pas une silice dont la surface a été au préalable modifiée par un organosilane. L'agent de recouvrement peut être un silane hydrolysable tel qu'un alkylalkoxysilane, un polyol, notamment un polyéthylèneglycol, un polyéther, une amine,

un polyorganosiloxane hydroxylé ou hydrolysable et leurs mélanges. Le taux de l'agent de recouvrement est facilement ajusté par l'homme du métier selon le taux de charge inorganique utilisé dans la composition de caoutchouc. Il est préférentiellement compris entre 0.5 et 3 pce.

5 Matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique

[0090] Le composite selon un objet de l'invention a pour caractéristique essentielle de comporter un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique (« PVOH »).

[0091] L'alcool polyvinylique PVOH est un polymère qui a comme motif structural :



10

[0092] Ce polymère est bien connu et est usuellement obtenu par hydrolyse partielle du polyacétate de vinyle de motif structural $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-\text{COCH}_3)_n-$. Une des principales applications de l'alcool polyvinylique est la préparation de fibres de renfort. Le traitement comporte notamment un fort étirage et une étape de réticulation des zones non cristallines des fibres pour renforcer la résistance à l'eau de celles-ci. Des modes de préparation de fibres ou filaments de PVOH sont notamment décrits dans les documents FR 2 072 392 et FR 2 935 638 A1.

[0093] Les fibres de PVOH sont disponibles commercialement. A titre d'exemple les fibres Kuralon[®] de la société Kuraray.

20 [0094] Le PVOH peut aussi être naturellement un matériau dégradé notamment par l'action de l'eau. Dans le cadre de cette seconde application, l'alcool de polyvinyle a de préférence une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 500 000 g/mol, avec un taux d'hydrolyse compris entre 50 et 99 %. On considère généralement que lorsque la masse moléculaire diminue, la solubilité du polymère dans l'eau augmente. Une masse
25 moléculaire en poids comprise entre 22 000 et 100 000 g/mol est ainsi très favorable pour conférer une bonne solubilité au matériau dégradé.

[0095] L'alcool polyvinylique est disponible commercialement, un exemple est le Mowiol 4-88[®] de Kuraray. Ce polymère a une masse moléculaire en poids de 31 000 g/mol. Il s'agit d'un grade partiellement hydrolysé, les blocs hydroxyles représentent de

l'ordre de 88 %, les blocs acétates de l'ordre de 12 %. On peut aussi citer le Mowiol 40-88® de Kuraray. Ce polymère a une masse moléculaire en poids de 205 000 g/mol.

[0096] L'alcool polyvinylique a une température de fusion de 230°C pour les grades complètement hydrolysés et de 180-190°C pour les grades partiellement hydrolysés.

- 5 [0097] L'alcool polyvinylique est de préférence le composant polymérique majoritaire (en masse) de la composition du matériau dégradable et très préférentiellement, le seul composant polymérique de la composition. Par composant polymérique majoritaire, on entend que la fraction massique de l'alcool polyvinylique est supérieure à 50 %.

- [0098] Pour adapter la rigidité mécanique du matériau dégradable à celle du matériau
10 caoutchouteux de la bande de roulement, on peut utiliser un plastifiant compatible avec l'alcool polyvinylique, tel le glycérol.

[0099] Des additifs connus de l'homme de l'art peuvent aussi être ajoutés à la composition du matériau dégradable, tels des charges.

Adhésation d'un renfort à base de PVOH

- 15 [00100] Le procédé d'adhésation d'un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est maintenant décrit dans le cas d'un PVOH dégradable.

[00101] Selon un premier mode de réalisation d'une adhésation de la surface d'un jonc de matériau dégradable :

- on réalise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique à hauteur de 5 % massique ;
- 20 - on ajoute un acide minéral, tel de l'acide chlorhydrique 2 mol/l, à 2,5 % massique ;
- on chauffe à reflux la solution obtenue pendant de 4 à 5 heures à 50°C ;
- on fait partiellement évaporer la solution obtenue jusqu'à l'obtention d'un résidu visqueux, la colle ;
- on enduit la colle obtenue sur la surface du jonc à base d'alcool polyvinylique ; et
- 25 - on active la colle par un traitement thermique pendant 5 à 10 secondes avec un pistolet à air chaud (par exemple un Steinel HL2010), le pistolet étant réglé sur 400°C et placé à une distance de l'ordre de 5 à 10 cm de la surface à traiter.

[00102] Selon un autre mode de réalisation :

- 17 -

- on enduit directement la surface du jonc de matériau dégradable à base d'alcool polyvinylique d'acide minéral tel l'acide chlorhydrique de concentration 2 mol/l ; et
 - on active la couche de surface par un traitement thermique pendant 5 à 10 secondes avec un pistolet à air chaud réglé sur 400°C et placé à une distance de l'ordre de 5 à 10
- 5 cm de la surface à traiter.

[00103] Il est à noter que le traitement thermique entraîne un changement de coloration de la surface du jonc. On peut ainsi utiliser ce changement de coloration pour déterminer la durée du traitement thermique, dès que cette coloration de surface est effective, on arrête le traitement thermique.

- 10 [00104] Ces deux modes de réalisation de l'adhérisation sont aussi applicables pour adhérer la surface de fibres ou de câblés à base d'alcool polyvinylique.

Utilisation du composite caoutchouc matériau à base de PVOH

[00105] Le composite caoutchouc matériau de renforcement à base de PVOH présente deux applications principales dans le cadre des bandages pneumatiques.

- 15 [00106] Sous la forme d'un matériau dégradable, le composite est utilisable pour constituer toute bande de roulement de bandage pneumatique comportant au moins une cavité dans laquelle est disposé un jonc de matériau dégradable à base de PVOH.

[00107] Sous la forme de fibres de renfort, le composite selon un objet de l'invention peut être toute nappe de renfort carcasse, flancs ou sommet.

20 **Description des figures**

[00108] Les figures annexées illustrent une bande de roulement avec des matériaux dégradables incorporés ainsi que les conditions de test de l'adhésion entre un jonc adhésif de matériau dégradable et une composition caoutchouteuse de bande de roulement :

- la figure 1 montre une section de bande de roulement d'un bandage pneumatique
- 25 comportant des joncs de matériau dégradable ; et
- la figure 2 illustre la réalisation d'une éprouvette de test d'adhésion.

Exemples de réalisation de l'invention

Fabrication de la composition de caoutchouc

[00109] La composition de caoutchouc est fabriquée 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 thermomécanique (phase dite « non-productive ») à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive ») jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 20°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de vulcanisation.

[00110] La première étape de malaxage est généralement réalisée en incorporant la charge renforçante à l'élastomère en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement.

[00111] Les deux premières étapes peuvent être réalisées de manière consécutive sur un même mélangeur ou être séparée par une étape de refroidissement à une température inférieure à 100°C, la dernière étape étant alors réalisée sur un deuxième mélangeur.

[00112] A titre d'exemple, la première phase 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 (l'élastomère en totalité ou en partie, la charge renforçante en totalité ou en partie et l'agent de couplage si nécessaire), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, le résiduel d'élastomère et de charge renforçante le cas échéant, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de vulcanisation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 20°C et 100°C), le système de vulcanisation. L'ensemble est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[00113] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former un profilé en vue de son utilisation par exemple comme bande de roulement pour bandages pneumatiques.

[00114] La vulcanisation est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 120°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 minutes en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée.

5 Fabrication d'une nappe de renforts à base de PVOH

[00115] La fabrication de câblés à base d'alcool polyvinylique est bien connue d'un homme de métier et est décrite notamment dans le document FR 2 935 638 A1.

[00116] Après adhérisation de ces câblés telle que décrite précédemment, ceux-ci sont incorporés par calandrage à des compositions caoutchouteuses telles que précédemment
10 décrites elles aussi.

[00117] Les nappes renforcées par ces câbles comportent une matrice de caoutchouc formée de deux couches fines caoutchouteuses qui sont superposées de part et d'autre des câblés et qui présentent respectivement une épaisseur usuellement comprise entre 0,5 mm et 1 mm pour des bandages pneumatiques tourisme. Le pas de calandrage (pas de pose des
15 câbles dans le tissu de caoutchouc) est usuellement compris entre 1 mm et 3 mm mais est fonction de la nature exacte des câblés utilisés et de leur application.

Fabrication du matériau dégradable

[00118] Les jones de matériau dégradable sont avantageusement obtenus comme bien connu de l'homme du métier au moyen d'un outil d'extrusion, préférentiellement avec une
20 extrudeuse bi-vis. Une telle extrudeuse permet d'obtenir à la fois la fusion du ou des constituants thermoplastiques de la composition et leur malaxage intime avec les autres constituants de la composition.

Fabrication d'une bande de roulement avec matériau dégradable

[00119] Selon un mode de réalisation tel que décrit dans le document WO 2011/141669
25 A1 :

- on extrude une bande caoutchouteuse ;
- on forme au moins un sillon dans la bande ;
- on fournit au moins un jonc à partir d'une bobine ; et
- on insère le jonc dans le ou chaque sillon.

[00120] Les jons sont réalisés et leur surface adhésiée comme précédemment indiqué en préalable à la formation de la bande caoutchouteuse et séparément de cette dernière. Il suffit alors de les disposer dans le sillon et de refermer ce dernier. On enfout donc les jons dans la composition caoutchouteuse suite à sa mise en forme. Ce procédé limite la
5 quantité de rebuts pour défaut de fabrication en raison du fait qu'il permet de s'affranchir des étapes de stabilisation du procédé au lancement de chaque série de fabrication.

[00121] De préférence, pour chaque section de la bande, on extrude la section et on forme le sillon dans la section simultanément.

[00122] La figure 1 présente une section de bande de roulement non vulcanisée
10 comportant des jons de matériau dégradable. Cette section 1 comporte dans sa partie centrale 2 trois sillons circonférentiels 5, deux dans sa partie centrale 2 et un dans la partie latérale gauche 3. La bande de roulement est formée d'une composition caoutchouteuse, qui comprend de façon classique un mélange d'élastomères naturel et/ou synthétique ainsi que différents produits et adjuvants.

15 [00123] La section de bande de roulement comprend en outre plusieurs jons 7, 8, de matériau dégradable noyés dans le corps de la bande de roulement. Les jons s'étendent à distance des deux faces principales interne et externe de la bande de roulement. Les jons sont dans l'exemple présenté non limitatif de deux types.

[00124] Les jons 7 sont des jons filaires, de section transversale circulaire, qui forment
20 un cercle coaxial au bandage pneumatique. Après usure partielle de la bande de roulement du pneumatique, ces jons 7 ont pour but de recréer, après leur dissolution par l'eau des chaussées de roulage, des sillons circonférentiels dans la partie centrale de la bande de roulement qui vont remplir le rôle des sillons 5 en voie de forte réduction à cause de cette usure.

25 [00125] Les jons 8 sont des jons eux aussi de section circulaire ou autre qui sont disposés axialement dans la bande de roulement 1. Ces jons sont placés dans les parties latérales 3 et 4 de la bande de roulement et ont pour but de recréer des sillons axiaux, notamment au niveau des épaules du pneumatique après une forte usure de la bande de roulement.

30 [00126] Les jons 7, 8 peuvent avoir des profils transversaux identiques ou différents.

Tests

[00127] Les propriétés d'adhésion des matériaux de renforcement à base de PVOH et des compositions caoutchouteuses adjacentes sont caractérisées comme indiqué ci-après.

Tests d'adhésion matériau de renforcement à base de PVOH / couche diénique

- 5 [00128] Des tests d'adhésion (tests de pelage) ont été conduits pour tester l'aptitude du matériau de renforcement à base de PVOH à adhérer après cuisson à une couche d'élastomère diénique, plus précisément à une composition de caoutchouc usuelle pour bande de roulement de bandage pneumatique tourisme (voir Tableau 2).

10 [00129] Les éprouvettes 10 de pelage (du type pelage à 90°) ont été réalisées par l'empilage suivant (voir Fig. 2) :

- une nappe de renfort 12 crue de dimensions 150 x 30 x 2 mm ; les renforts sont orientés selon la longueur de l'éprouvette ;
- une couche 14 de composition caoutchouteuse crue de bande de roulement de dimensions 150 x 30 x 2 mm ;
- 15 - un jonc 16 de matériau dégradable de section sensiblement rectangulaire et de dimensions 150 x 8 x 5 mm ; le jonc est placé le long de l'axe central de l'éprouvette 10 ;
- de part et d'autre du jonc 16, deux couches 18 de composition caoutchouteuse crue de bande de roulement de dimensions totales 150 x 11 x 4 mm ;
- 20 - deux bandes de film en Téflon[®] 20 de part et d'autre du jonc de matériau dégradable ;
- une bande complémentaire de film en Téflon[®] est placée sur toute la largeur de l'éprouvette et sur une longueur de 40 mm au début de l'éprouvette pour créer une amorce de pelage ;
- une couche de composition caoutchouteuse crue 22 de bande de roulement de dimensions 150 x 30 x 2 mm ; et
- 25 - une nappe de renfort crue 24 identique à la première permettant de limiter la déformation de la couche précédente lors du pelage.

[00130] L'assemblage ainsi constitué a été placé dans une presse à plateau avec une pression de 16 bars et cuit à une température de 180°C pendant 15 minutes.

[00131] Après la cuisson, on a vérifié qu'il n'y avait aucun pont de composition caoutchouteuse créé entre les parties haute et basse de composition caoutchouteuse de bande de roulement. On a ensuite disposé l'éprouvette sur un chariot mobile en bloquant les parties basses de composition caoutchouteuse de bande de roulement au moyen de
 5 plaques métalliques et l'autre partie est insérée dans les mors de traction. Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de traction de 100 mm/min. On enregistre les efforts de traction et on norme ceux-ci par la largeur du jonc de matériau dégradé. On obtient une courbe de force par unité de largeur (en N/mm) en fonction du déplacement de traverse mobile de la machine de traction (entre 0 et 200 mm). La valeur d'adhésion
 10 retenue correspond à la valeur moyenne du palier de cette courbe.

Essais

[00132] Le tableau 1 présente la composition des joncs de matériau dégradé.

Tableau 1

<i>Composition N° (% massiques du total)</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>
<i>Mowiol 4-88¹</i>	<i>100</i>	<i>0</i>
<i>Mowiol 40-88¹</i>	<i>0</i>	<i>60</i>
<i>Glycérol²</i>	<i>0</i>	<i>40</i>
<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>181</i>	<i>157</i>

15 ¹Commercialisé par la société Kuraray ;

²Commercialisé par la société Sigma Aldrich.

[00133] Les deux compositions présentent une température de fusion supérieure à 150°C, ce qui limite les modifications de leur géométrie lors de la phase de vulcanisation des bandages pneumatiques.

20 [00134] Les deux procédés d'adhésion des joncs précédemment décrits ont été testés, l'application d'une colle (procédé **P1**) et le traitement par enduction directe d'acide chlorhydrique (traitement **P2**). Un premier témoin **E1** était une éprouvette réalisée avec un jonc sans traitement de surface et un second témoin **E4** une éprouvette réalisée avec un jonc encollé avec une colle conventionnelle RFL.

[00135] Ces essais de pelage ont été réalisés avec un mélange caoutchouteux (A) de composition suivante :

Tableau 2

Composition	A
SBR (1)	40
SBR (2)	60
Charge (3)	90
Agent de couplage (4)	7.5
Noir de carbone (5)	4
Plastifiant liquide (6)	20
Résine (7)	20
Cire anti-ozone	1.5
Agent antioxydant (8)	2
DPG (9)	1.5
ZnO (10)	2.75
Acide stéarique(11)	2
CBS (12)	2.1
Soufre	1.4

- 5 (1) SSBR solution (taux exprimés en SBR sec : 41% de styrène, 24 % des motifs polybutadiène en 1-2 et 51% des motifs polybutadiène en 1-4 trans (Tg = - 25°C) ;
- (2) SSBR solution (taux exprimés en SBR sec : 29% de styrène, 5 % des motifs polybutadiène en 1-2 et 80% des motifs polybutadiène en 1-4 trans (Tg = - 56°C) ;
- (3) Silice (« Zeosil 1165MP » de la société Rhodia) ;
- 10 (4) agent de couplage TESTP (« Si69 » de la société Evonik) ;
- (5) Noir de carbone N234 ;
- (6) Huile TDAE « Vivatex 500 » de la société Hansen & Rosenthal ;
- (7) Résine C5/C9 « CrayValley Wingtack » de la société STS ;
- (8) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (« Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys) ;
- 15 (9) DPG = Diphénylguanidine (« Perkacit DPG » de la société Flexsys) ;
- (10) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;
- (11) stéarine (« Pristerene » de la société Uniquema) ;
- (12) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (« Santocure CBS » de la société Flexsys) ;
- 20

[00136] Le tableau 3 décrit les éprouvettes testées et donne les résultats obtenus.

Tableau 3

<i>N°</i>	<i>Mélange</i>	<i>Composition</i>	<i>Adhésification</i>	<i>Valeur de palier d'effort de pelage</i>
<i>E1</i>	<i>A</i>	<i>C1</i>	----	<i>100</i>
<i>E2</i>	<i>A</i>	<i>C1</i>	<i>P1</i>	<i>900</i>
<i>E3</i>	<i>A</i>	<i>C2</i>	<i>P2</i>	<i>950</i>
<i>E4</i>	<i>A</i>	<i>C1</i>	<i>RFL</i>	<i>1450</i>

[00137] Ces essais montrent que les deux procédés d'adhésification de la surface du matériau dégradé à base d'alcool polyvinylique permettent de renforcer très fortement leur adhésion à une composition caoutchouteuse de bande de roulement de formulation usuelle.

[00138] Même si les niveaux d'adhésion obtenus sont inférieurs à ceux du second témoin *E4*, ces procédés d'adhésification peuvent constituer une alternative intéressante aux colles conventionnelles RFL dans un certain nombre d'applications.

[00139] Il est à noter aussi que ces jones de matériau dégradé se dissolvent en quelques jours en présence d'eau. Ils peuvent ainsi à la fois résister aux conditions de roulage avant usure de la bande de roulement et s'évacuer rapidement lorsque cette usure les découvre et permet ainsi leur mise en contact avec l'eau de pluie ou de ruissellement.

REVENDICATIONS

1. Composite de caoutchouc renforcé constitué d'une composition de caoutchouc et d'un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique, ladite composition de caoutchouc
5 étant à base d'au moins une matrice élastomère, une charge renforçante inorganique et un agent de couplage, caractérisé en ce que, avant de combiner la composition de caoutchouc et le matériau de renforcement, la surface dudit matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est adhérisée par un traitement acide suivi d'un traitement thermique.
- 10 2. Composite selon la revendication 1, dans lequel ledit traitement acide est réalisé avec un acide minéral.
3. Composite selon la revendication 2, dans lequel l'acide minéral est choisi dans le groupe des acides chlorhydrique, phosphorique, sulfurique, nitrique, bromhydrique.
- 15 4. Composite selon la revendication 3, dans lequel l'acide minéral est l'acide chlorhydrique.
5. Composite selon la revendication 3, dans lequel l'acide minéral est l'acide sulfurique.
- 20 6. Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le traitement thermique est conduit sous air à une température comprise entre 150 et 400°C.
7. Composite selon la revendication 6, dans lequel le traitement thermique est conduit
25 pendant un temps compris entre 1 et 30 secondes.
8. Composite selon la revendication 6, dans lequel le traitement thermique est conduit jusqu'à l'obtention d'une coloration de la surface du matériau de renforcement.
- 30 9. Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau de renforcement est un câblé à base d'alcool polyvinylique.

10. Composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique est un matériau dégradable.
11. Composite selon la revendication 10, dans lequel l'alcool de polyvinyle est le
5 constituant polymérique majoritaire du matériau de renforcement.
12. Composite selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans lequel l'alcool de polyvinyle a un taux d'hydrolyse compris entre 50 et 99 %.
- 10 13. Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alcool polyvinylique a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 500 000 g/mol.
14. Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau de renforcement comporte un plastifiant.
- 15 15. Composite selon la revendication 14, dans lequel le plastifiant est du glycérol.
16. Composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la matrice élastomère de la composition caoutchouteuse du composite renforcé est à base
20 d'au moins un élastomère diénique.
17. Procédé de fabrication d'un composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant au moins les étapes suivantes :
- préparer un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique dont la surface est
25 adhérisée ;
 - combiner ledit matériau de renforcement adhérisé avec une composition de caoutchouc réticulable pour former un composite de caoutchouc renforcé ; et
 - réticuler par cuisson le composite ainsi formé.
- 30 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel, pour préparer un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique dont la surface est adhérisée :

- 27 -

- on réalise une solution aqueuse d'alcool polyvinylique ;
 - on ajoute un acide minéral ;
 - on fait partiellement évaporer la solution aqueuse obtenue pour obtenir une colle visqueuse ;
- 5 - on applique ladite colle sur la surface dudit matériau de renforcement; et
- on effectue un traitement thermique de ladite surface.

19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel, pour préparer un matériau de renforcement à base d'alcool polyvinylique dont la surface est adhésivée :

- 10 - on enduit directement la surface dudit matériau de renforcement d'une solution aqueuse d'acide minéral ; et
- on effectue un traitement thermique de la surface.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, dans lequel le traitement

15 thermique est conduit sous air à une température comprise entre 150 et 400°C.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le traitement thermique est conduit pendant un temps compris entre 1 et 30 secondes ou jusqu'à obtention d'une coloration de la surface du matériau de renforcement.

1/1

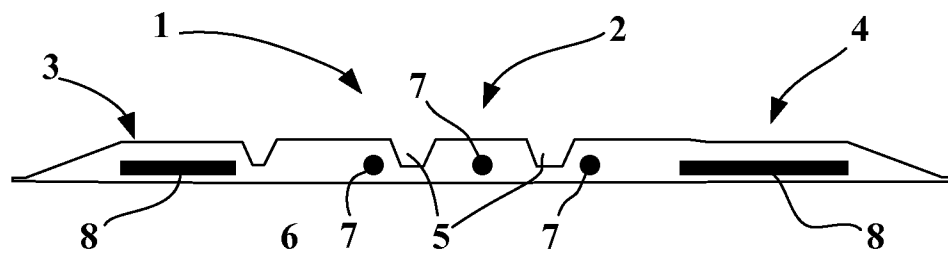


Fig. 1

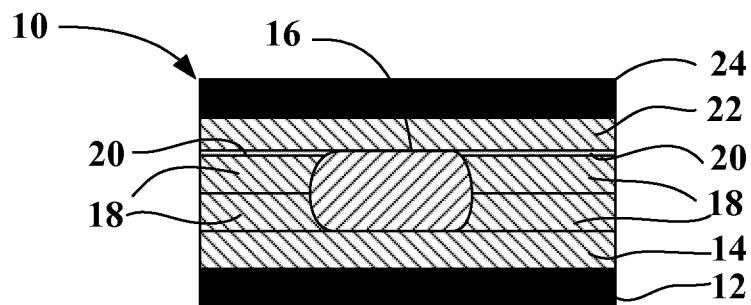


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/073127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B60C11/00 C08J5/04 D02G3/48 D06M11/11 D01F6/14 C08J5/06 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) B60C C08J D02G D06M D01F 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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 935 638 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 12 March 2010 (2010-03-12) cited in the application page 14, lines 14-18; claims; figure 1 page 16, lines 1-21 -----	1-17, 19-21
X	EP 0 313 068 A2 (KURARAY CO [JP]) 26 April 1989 (1989-04-26) page 5, line 6 - page 6, line 1; claims; examples 1-3,13-15 ----- -/-	1-3,6, 9-17
☒ 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 15 January 2014		Date of mailing of the international search report 23/01/2014
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 Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/073127

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ONISHCHENKO, Z. V. ET AL: "Increasing the adhesion between the rubber and cord elements of tire carcasses", XP002696281, retrieved from STN Database accession no. 1969:482371 abstract	1-21
A	----- EP 0 940 435 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 8 September 1999 (1999-09-08) the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/073127

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2935638	A1	12-03-2010	FR	2935638 A1		12-03-2010
			US	2010059155 A1		11-03-2010

EP 0313068	A2	26-04-1989	DE	3854253 D1		07-09-1995
			DE	3854253 T2		11-01-1996
			EP	0313068 A2		26-04-1989
			ES	2077560 T3		01-12-1995

EP 0940435	A1	08-09-1999	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073127

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B60C11/00 C08J5/04 D02G3/48 D06M11/11 D01F6/14 C08J5/06 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B60C C08J D02G D06M D01F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 935 638 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 12 mars 2010 (2010-03-12) cité dans la demande page 14, ligne 14-18; revendications; figure 1 page 16, ligne 1-21 -----	1-17, 19-21
X	EP 0 313 068 A2 (KURARAY CO [JP]) 26 avril 1989 (1989-04-26) page 5, ligne 6 - page 6, ligne 1; revendications; exemples 1-3,13-15 ----- -/--	1-3,6, 9-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 janvier 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/01/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Masson, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073127

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ONISHCHENKO, Z. V. ET AL: "Increasing the adhesion between the rubber and cord elements of tire carcasses", XP002696281, extrait de STN Database accession no. 1969:482371 abrégé	1-21
A	----- EP 0 940 435 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 8 septembre 1999 (1999-09-08) le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073127

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2935638	A1	12-03-2010	FR 2935638 A1	12-03-2010
			US 2010059155 A1	11-03-2010
EP 0313068	A2	26-04-1989	DE 3854253 D1	07-09-1995
			DE 3854253 T2	11-01-1996
			EP 0313068 A2	26-04-1989
			ES 2077560 T3	01-12-1995
EP 0940435	A1	08-09-1999	AUCUN	