

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

3 000 963

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

13 50366

⑤① Int Cl⁸ : C 09 J 161/14 (2013.01), C 09 J 109/10, 107/02,
D 02 G 3/48, B 60 C 9/11

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.01.13.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.07.14 Bulletin 14/29.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECH-
NIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦② Inventeur(s) : DOISNEAU DAVID et DECORPS
HELENE.

⑦③ Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions, MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE
S.A. Société anonyme.

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

⑤④ COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE DE POLYALDEHYDE ET DE POLYPHENOL.

⑤⑦ Une composition adhésive aqueuse comporte un latex
d'élastomère insaturé et une résine phénol-aldéhyde à base
d'au moins :

○ un polyaldéhyde aromatique porteur d'au moins deux
fonctions aldéhydes, comprenant au moins un noyau
aromatique ;

○ un polyphénol comportant au moins un noyau
aromatique :

- Dans le cas d'un seul noyau aromatique, ce dernier est
porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position
méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux
autres. Le reste du noyau est non substitué.

- Dans le cas de plusieurs noyaux aromatiques, au
moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois
fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à
l'autre ou les unes par rapport aux autres. Les deux posi-
tions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyle
sont non substituées.

Le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est
supérieur ou égal à 3,0.

FR 3 000 963 - A1



Le domaine de la présente invention est celui des matériaux textiles et des compositions adhésives ou « colles » destinées à faire adhérer de tels matériaux textiles à des matrices de caoutchouc insaturé telles que celles utilisées couramment dans les articles ou produits semi-finis en caoutchouc.

La présente invention est plus particulièrement relative à des matériaux textiles encollés par des couches adhésives à base d'une résine phénol-aldéhyde, notamment à des matériaux textiles encollés susceptibles de renforcer des structures de pneumatiques.

Il est connu de très longue date de faire adhérer des matériaux textiles à des compositions d'élastomère diénique grâce à l'utilisation de colles connues sous la dénomination « RFL » (pour résorcinol-formaldéhyde-latex), par exemple pour le collage de compositions de caoutchouc sur des câblés textiles en polyester ou en polyamide tels que ceux usuellement utilisés dans les pneumatiques (voir par exemple US 2 561 215, US 3 817 778). Ces colles RFL comprennent de manière bien connue une résine phénolique thermodurcissable, obtenue par la condensation du résorcinol avec le formaldéhyde, et un ou plusieurs latex de caoutchouc diénique en solution aqueuse.

L'expérience montre que les colles RFL ci-dessus confèrent une excellente adhésion des matériaux textiles aux compositions de caoutchouc réticulable.

Toutefois, ces colles RFL ne sont pas dépourvues d'inconvénient ; elles comportent en particulier comme substance de base le formaldéhyde (ou formol) qu'il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme des compositions adhésives, en raison de l'évolution récente de la réglementation européenne sur ce type de composé.

Ainsi, les concepteurs d'articles en caoutchouc, notamment les manufacturiers de pneumatiques, ont pour objectif aujourd'hui de trouver de nouveaux systèmes adhésifs ou de nouveaux matériaux textiles qui permettent de pallier l'inconvénient précité.

Or, au cours de leurs recherches, les Demanderesses ont découvert une composition adhésive aqueuse n'utilisant pas de formol qui permet de répondre à l'objectif ci-dessus.

Ainsi, un premier objet de l'invention concerne une composition adhésive aqueuse comportant au moins d'une part A) une résine phénol-aldéhyde et d'autre part B) un latex d'élastomère insaturé, dans laquelle la résine phénol-aldéhyde est à base d'au moins :

- un polyaldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique;

- un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s), étant entendu que :
 - dans le cas d'un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, le reste du noyau aromatique étant non substitué ;
 - dans le cas de plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, étant entendu que les deux positions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyle sont non substituées.

et dans laquelle le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est supérieur ou égal à 3,0.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation de la composition adhésive aqueuse selon l'invention pour faire adhérer par cuisson un matériau textile à une composition de caoutchouc réticulable, ainsi qu'un matériau textile dont au moins une partie est revêtue d'une couche adhésive, ladite couche comportant une composition adhésive aqueuse selon l'invention.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau textile comportant au moins une étape de dépôt sur un matériau textile, d'une composition adhésive conforme à l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation du matériau textile de l'invention comme élément de renforcement d'articles ou produits semi-finis en caoutchouc, particulièrement de bandages pneumatiques, notamment ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention concerne également en soi tout composite (article ou produit semi-fini) en caoutchouc, en particulier tout pneumatique, avant comme après cuisson (pour réticulation ou vulcanisation finale), comportant un matériau textile selon l'invention.

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

I – FORMULATION DE LA COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE

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

5

Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) "diénique", on entend un élastomère issu au moins en partie (c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère) de monomère(s) diène(s) (i.e., porteur(s) de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non). Par "élastomère isoprénique", on entend un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

10

15

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

20

Par l'expression « composition à base de », il faut bien entendu comprendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction 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 proche, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, du matériau textile, des composites ou articles finis comportant de tels composites, en particulier au cours d'une étape de cuisson.

25

La composition adhésive aqueuse selon l'invention comprend donc au moins d'une part A) une (au moins une) résine phénol-aldéhyde et d'autre part B) un (au moins un) latex d'élastomère insaturé ; cette résine phénol-aldéhyde est quant à elle à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyaldéhyde aromatique et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyphénol, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

30

De préférence, le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est strictement supérieur à 3,0.

35

Dans un mode de réalisation, de préférence appliqué à un matériau textile dont la matière textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères non thermoplastiques et les assemblages de polymères thermoplastiques et de polymères non thermoplastiques, par exemple l'aramide ou un assemblage aramide/nylon, le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 30, de préférence de 3 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20.

40

Dans un autre mode de réalisation, de préférence appliqué à un matériau textile dont la matière textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, la cellulose et les assemblages de ces matières, par exemple le polyester, le nylon ou la rayonne, le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 20, de préférence de 3 à 15 et plus préférentiellement de 3 à 10.

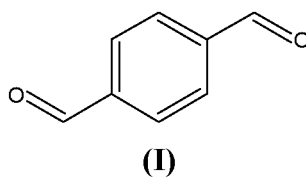
I.1 - Polyaldéhyde aromatique

Le premier constituant essentiel de la résine phénol-aldéhyde est un polyaldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes, comprenant au moins un noyau aromatique.

Selon un mode de réalisation préférentiel, c'est ledit noyau aromatique qui est porteur des fonctions aldéhyde, ces dernières pouvant être en position ortho, méta ou para sur le noyau aromatique.

Préférentiellement le noyau aromatique du polyaldéhyde est un noyau benzénique. Plus préférentiellement, ce polyaldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1, 3,5-tricarbaldéhyde, et les mélanges de ces composés.

Encore plus préférentiellement le polyaldéhyde aromatique utilisé est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, encore appelé téréphtaldéhyde, pour rappel de formule chimique développée :



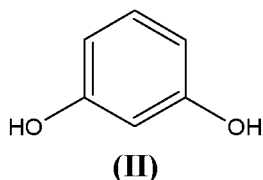
I.2 – Polyphénol

Le deuxième constituant essentiel de la résine phénol-aldéhyde est un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s).

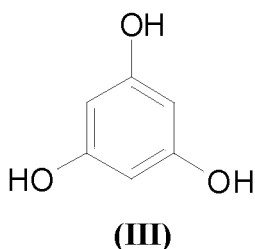
Dans le cas d'un polyphénol comportant un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre (dans le cas de deux fonctions) ou les unes par rapport aux autres (dans le cas de trois fonctions), le reste du noyau aromatique étant par définition non substitué ; on entend par là que les autres atomes

de carbone du reste du noyau aromatique (ceux autres que les atomes de carbone porteurs des fonctions hydroxyle) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

- 5 A titre d'exemple préférentiel de polyphénol comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier le résorcinol, pour rappel de formule développée :

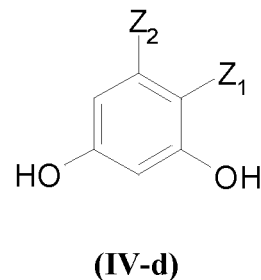
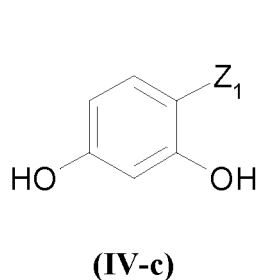
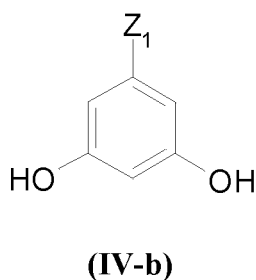
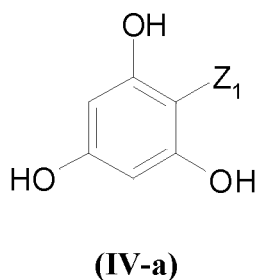


- 10 A titre d'exemple encore plus préférentiel comportant un seul noyau aromatique, on peut citer le phloroglucinol, pour rappel de formule développée :



- 15 Dans le cas d'un polyphénol comportant plusieurs (deux ou plus de deux) noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre (dans le cas de deux fonctions), ou les unes par rapport aux autres (dans le cas de trois fonctions), étant entendu que les deux positions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyle sont non substituées ; on
- 20 entend par là que les deux atomes de carbone situés de part et d'autre (en position ortho) de l'atome de carbone hydroxylé (i.e., porteur de la fonction hydroxyle) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

- 25 A titres d'exemples préférentiels, dans le cas où la molécule de polyphénol comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



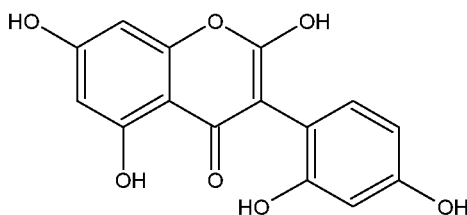
dans lesquelles les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste de la molécule polyphénol.

5

Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel de l'invention, le polyphénol est par exemple un flavonoïde, caractérisé pour rappel par une structure de base à 15 atomes de carbone, formée par deux cycles benzéniques reliés par trois atomes de carbone. Plus particulièrement, le flavonoïde utilisé est le 2',4',3, 5, 7-pentahydroxyflavone, appelé aussi

10

« Morin », de formule (V) ci-après :



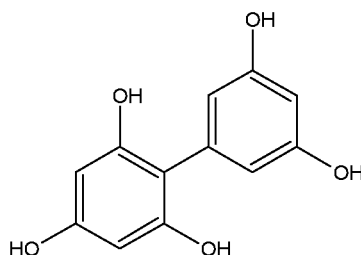
(V)

15

On note que ce composé est un polyphénol comportant deux noyaux aromatiques (de formules respectives IV-c et IV-d ci-dessus) dont chacun est bien porteur de deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions en ortho d'au moins une de ces deux fonctions hydroxyle étant non substituées.

20

Selon un autre mode de réalisation particulier et préférentiel de l'invention, le polyphénol est par exemple le phloroglucide, encore appelé 2,4,6,3',5'-biphénylpentol, de formule développée suivante :



25

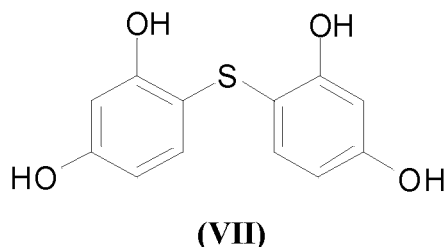
(VI)

On note que ce composé est un polyphénol comportant deux noyaux aromatiques (de formules respectives IV-a et IV-b ci-dessus) dont chacun est bien porteur d'au moins deux (en l'occurrence, un porteur de deux, l'autre porteur de trois) fonctions hydroxyle en position

30

méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions en ortho d'au moins une de ces deux fonctions hydroxyle étant non substituées.

Selon encore un autre mode de réalisation particulier et préférentiel de l'invention, le polyphénol est par exemple le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide de formule développée suivante :



Dans un mode de réalisation préférentiel, le polyphénol est choisi dans le groupe constitué par le phloroglucinol (III), le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (VII) et les mélanges de ces composés.

I.3 – Latex d'élastomère insaturé

On rappelle qu'un latex est une dispersion stable de microparticules d'élastomère(s) en suspension dans une solution aqueuse.

Les latex d'élastomère insaturé (c'est-à-dire porteur de doubles liaisons carbone-carbone), notamment d'élastomère diénique, sont bien connus de l'homme du métier. Ils constituent notamment la base élastomérique des colles RFL décrites en introduction du présent mémoire.

Conformément à l'invention, l'élastomère insaturé du latex est préférentiellement un élastomère diénique, plus préférentiellement un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Il est encore plus préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène, le caoutchouc naturel, et les mélanges de ces élastomères.

I.4 – Additifs - Fabrication de la composition adhésive aqueuse

La composition adhésive aqueuse conforme à l'invention et/ou sa résine phénol-aldéhyde et /ou son latex d'élastomère insaturé de départ, peuvent bien entendu comporter tout ou partie des additifs habituels pour compositions adhésives aqueuses telles que ceux utilisés dans les

colles RFL conventionnelles ; on citera par exemple des bases telles que ammoniacque, hydroxyde de sodium, de potassium ou d'ammonium, des colorants, charges telles que noir de carbone ou silice, antioxydants ou autre stabilisants.

- 5 Typiquement, lors d'une première étape de fabrication, on prépare la résine elle-même en mélangeant progressivement le polyphénol et le polyaldéhyde aromatique dans un solvant basique tel qu'une solution aqueuse de soude, ayant de préférence un pH compris entre 9 et 13, plus préférentiellement entre 10 et 12. L'ensemble des constituants est mélangé sous agitation pendant un temps variable selon la température utilisée et la composition spécifique
10 visée, par exemple pendant une durée pouvant varier entre 1 min et 6 h, à une température comprise entre 20°C et 90°C, préférentiellement entre 20 et 60°C.

- La résine phénol-aldéhyde ainsi précondensée est généralement diluée dans l'eau, avant d'être ajoutée au latex ou aux latex (s'ils sont plusieurs) d'élastomère(s) insaturé(s) pour
15 constituer la composition adhésive aqueuse de l'invention, selon un mode opératoire général qui est bien connu de l'homme du métier dans le domaine des colles RFL.

- Par exemple, les constituants de la composition adhésive sont ajoutés dans l'ordre suivant : l'eau, d'éventuels additifs solubles dans l'eau (par exemple ammoniacque), le ou les latex (peu importe l'ordre), la résine phénol-aldéhyde (diluée). L'ensemble est mélangé sous agitation
20 pendant 1 à 30 min, par exemple à 20°C.

- Lors d'une dernière étape de fabrication, la composition adhésive aqueuse est généralement stockée à température ambiante (23°C) pendant un temps de maturation pouvant varier
25 typiquement de 1 à plusieurs heures voire plusieurs jours, avant son utilisation finale.

- Dans la composition adhésive finale ainsi préparée, le taux d'extrait sec de résine phénol-aldéhyde représente de préférence entre 5 et 60 %, plus préférentiellement entre 10 et 30 % en poids de l'extrait sec de composition adhésive.
30

- Le taux d'élastomère insaturé (c'est-à-dire l'extrait sec du ou des latex) est quant à lui compris de préférence entre 40 et 95 %, plus préférentiellement entre 70 et 90 %, en poids de l'extrait sec de la composition adhésive.

- 35 Le rapport pondéral de l'extrait sec de résine sur l'extrait sec de latex est de préférence compris entre 0,1 et 2,0, plus préférentiellement entre 0,15 et 1,0.

- La teneur en eau de la composition adhésive aqueuse de l'invention est de préférence comprise entre 60 et 90 %, plus préférentiellement entre 60 et 85 %.
40

II – MATERIAU TEXTILE ET COMPOSITE DE L'INVENTION

Comme indiqué précédemment, la présente invention concerne également l'utilisation de la composition adhésive aqueuse précédemment décrite pour le collage de tout matériau textile à une composition de caoutchouc insaturé, pour formation d'un composite de caoutchouc renforcé d'un tel matériau, ainsi que, en tant que tel, le matériau textile dont au moins une partie est revêtue d'une composition adhésive selon l'invention.

II.1 – Définitions ; exemples de matériaux textiles

Par définition, dans la présente demande, on entend par « textile » ou « matériau textile », de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre ou film par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par exemple, sans que les exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

Ce matériau textile peut consister en un fil ou fibre, un ruban ou film, ou également en un tissu réalisé à partir de fils ou fibres, par exemple d'un tissu tramé avec fils de chaîne et fils de trame, ou encore d'un tissu croisé avec fils croisés.

De préférence, ce matériau textile de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les films, les monofilaments (ou fils unitaires), les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels fils ou fibres, et les mélanges de tels matériaux. Il s'agit plus particulièrement d'un monofilament, d'une fibre multifilamentaire ou d'un retors.

Par « fil » ou « fibre », on entend de manière générale tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. La plus grande dimension de sa section transversale est préférentiellement inférieure à 5 mm, plus préférentiellement inférieur à 3 mm.

Ce fil ou cette fibre peut prendre toute forme connue, il peut d'agir par exemple d'un monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 μm), d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 μm), d'un retors ou câblé textile formé de plusieurs fibres ou monofilaments textiles retordus ou câblés ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils ou fibres tels que par exemple une bande ou

bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câblés regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

Par « film » ou « ruban », on entend de manière générale un élément longiligne, de grande longueur relativement à sa section transversale, dont la section transversale présente un rapport de forme (largeur sur épaisseur) supérieur à 5, de préférence supérieur à 10, et dont la largeur est préférentiellement au moins égale à 3 mm, plus préférentiellement au moins égale à 5 mm.

La composition adhésive aqueuse de l'invention peut être appliquée à tout matériau textile tel que décrit ci-dessus et susceptible de renforcer des articles en caoutchouc tels que des pneumatiques, incluant les matériaux textiles en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matières polymériques, du type thermoplastique, non thermoplastique et les assemblages de ces matières.

A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastiques, on citera les polyamides aromatiques, par exemple l'aramide, et la cellulose, naturelle comme artificielle, telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

A titre d'exemples de matières polymériques du type thermoplastiques, on citera préférentiellement les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6 (nylon), 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

Dans un mode de réalisation préférentiel, la matière du matériau textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères non thermoplastiques tel que l'aramide et les assemblages de polymères thermoplastiques et de polymères non thermoplastiques, tel qu'un assemblage aramide/nylon, et le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 30, de préférence de 3 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20.

Dans un autre mode de réalisation préférentiel, la matière du matériau textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, tel que le polyester, par exemple le PET ou le nylon, les celluloses, telle que la rayonne, et les assemblages de ces matières, et le

rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 20, de préférence de 3 à 15 et plus préférentiellement de 3 à 10.

II.2 – Fabrication du matériau textile et du composite

5

Le matériau textile de l'invention peut être préparé selon un procédé d'encollage comportant au moins une étape de dépôt, sur un matériau textile (initial), d'une composition adhésive conforme à l'invention.

10

L'étape de dépôt de la composition adhésive sur le matériau textile initial (matériau textile de départ) peut être réalisée selon toute méthode appropriée, notamment par toute technique d'enduction connue telle que par exemple pulvérisation, imprégnation par trempage, défilement dans un bain ou autre technique équivalente de dépôt de film de colle mince ou ultra-mince, ou encore par une combinaison d'une ou plusieurs de ces techniques.

15

Le poids d'extrait sec de la composition adhésive aqueuse déposée sur un kilogramme de matériau textile est de préférence compris entre 5 et 100 g, plus préférentiellement entre 30 et 70 g, encore plus préférentiellement entre 40 et 60 g.

20

L'invention s'applique également aux cas où le matériau textile de départ a été préadhésivé par un primaire d'adhésion tel que ceux couramment utilisés par l'homme du métier pour le pré-encollage de certaines fibres textiles (fibres en polyester, par exemple PET, en aramide, en aramide/nylon). Les fibres ainsi préadhésivées subissent ensuite un encollage ultérieur et définitif avec la composition adhésive aqueuse selon l'invention.

25

Après l'étape précédemment décrite de dépôt de la composition adhésive, le matériau encollé subit un premier traitement thermique visant à éliminer tout solvant ou eau, à une température comprise de préférence entre 110°C et 260°C, plus préférentiellement entre 130°C et 250°C, par exemple par traversée d'un four-tunnel, typiquement de plusieurs mètres de long, tels que ceux utilisés couramment pour le traitement thermique après encollage des matériaux textiles par une colle RFL.

30

L'invention concerne également le matériau textile obtenu après séchage, c'est-à-dire après un traitement thermique visant à éliminer l'eau, du matériau textile selon l'invention dont au moins une partie est revêtue d'une couche adhésive comportant une composition adhésive selon l'invention.

35

Puis, le matériau anhydre ainsi obtenu subit un second traitement thermique pour terminer la réticulation de la composition adhésive, préférentiellement conduit à l'air dans un four tunnel tel que décrit ci-dessus. La température de traitement est de préférence comprise entre 150°C

40

et 350°C. Les durées de traitement sont de quelques secondes à quelques minutes selon les cas (par exemple entre 10 s et 10 min).

L'homme du métier saura ajuster, le cas échéant, la température et la durée du traitement thermique ci-dessus, en fonction des conditions particulières de mise en œuvre de l'invention, notamment de la nature exacte du matériau textile fabriqué, en particulier selon que l'on traite des monofilaments, des fibres multifilamentaires, des retors constitués de plusieurs fibres retordues ensemble, ou des films. En particulier, l'homme du métier aura avantage à réaliser des balayages en température et durée de traitement, de manière à rechercher, par approches successives, les conditions opératoires conduisant aux meilleurs résultats d'adhésion, pour chaque mode de réalisation particulier de l'invention.

Ainsi encollé, le matériau textile de l'invention est préférentiellement destiné à adhérer à une composition de caoutchouc insaturé tel qu'un caoutchouc diénique, pour former un composite de caoutchouc renforcé qui constitue un autre objet de l'invention.

Ce composite de caoutchouc peut être préparé selon un procédé comportant au moins les étapes suivantes :

- au cours d'une première étape, combiner au moins une portion du matériau textile selon l'invention avec une composition de caoutchouc insaturé (réticulable), pour former un composite de caoutchouc renforcé du matériau textile ;
- puis, au cours d'une deuxième étape, réticuler par cuisson, de préférence sous pression, le composite ainsi formé.

L'invention s'applique donc à tout type de composite de caoutchouc susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit, comportant au moins une matrice en composition de caoutchouc réticulable, notamment de caoutchouc diénique, liée au matériau textile via une interphase adhésive à base de la composition adhésive selon l'invention.

L'élastomère diénique du composite est préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) et les mélanges de ces élastomères. Un mode de réalisation préférentiel consiste à utiliser un élastomère "isoprénique", c'est-à-dire un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4.

II.3 – Application en pneumatiques

Le matériau textile de l'invention est avantageusement utilisable pour le renforcement de pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd.

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

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

Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique essentielle qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou son armature de carcasse 7 comporte un matériau textile selon l'invention. Selon un autre exemple de mode de réalisation possible de l'invention, ce sont par exemple les tringles 5 qui pourraient être constituées, en tout ou partie, d'un matériau textile selon l'invention.

Bien entendu, l'invention concerne les objets précédemment décrits, à savoir le matériau textile et le composite en caoutchouc tel que pneumatique le comportant, tant à l'état cru (avant cuisson ou vulcanisation) qu'à l'état cuit (après cuisson).

III – EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION ET ESSAIS COMPARATIFS

Ces essais démontrent que l'adhésion à une composition d'élastomère diénique, de câblés textiles encollés avec une composition adhésive aqueuse selon l'invention, est équivalente voire même améliorée dans certains cas, par rapport à des câblés encollés avec une composition adhésive conventionnelle du type RFL.

Pour cela, plusieurs compositions adhésives aqueuses ont été préparées comme indiqué précédemment, plusieurs conformément à l'invention (notées ci-après C-1.2 à C-1.5) et une non conformément à l'invention (composition témoin notée ci-après C-1.1). Leurs formulations (exprimées en pourcentage en poids) sont présentées dans le tableau 1 annexé. Les quantités répertoriées dans ce tableau sont celles des constituants à l'état sec, ramenées à un total de 100 parties en poids de composition adhésive aqueuse (c'est-à-dire les constituants plus l'eau).

La composition adhésive C-1.1 est une composition témoin, de type RFL, couramment utilisée pour l'adhésion de câblés polyamide à une composition de caoutchouc. Cette composition adhésive est à base de résorcinol et de formol.

Chaque composition adhésive aqueuse C-1.2 et C-1.3 selon l'invention est à base de phloroglucinol et de 1,4-benzènedicarboxaldéhyde.

Chaque composition adhésive aqueuse C-1.4 et C-1.5 selon l'invention est à base de 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide et de 1,4-benzènedicarboxaldéhyde.

Chaque composition adhésive C-1.2 à C-1.5 présente un rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est supérieur ou égal à 3,0.

Ces compositions adhésives C-1.1 à C-1.5 sont par ailleurs toutes à base de latex de caoutchouc naturel (NR), latex de copolymère styrène-butadiène (SBR) et de latex de vinylpyridine-styrène-butadiène (VPSBR).

La qualité de la liaison entre la composition de caoutchouc et le matériau textile est déterminée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire des tronçons de câblés en matière textile de la composition de caoutchouc vulcanisée. Cette composition de caoutchouc est une composition conventionnelle utilisable pour le calandrage de nappes textiles d'armature carcasse de pneumatique, à base de caoutchouc naturel, de noir de carbone et des additifs usuels.

Plus précisément, le vulcanisat est un bloc de caoutchouc constitué de deux plaques de dimensions 200 mm par 4,5 mm et d'épaisseur 3,5 mm, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson (l'épaisseur du bloc résultant est alors de 7 mm). C'est lors de la confection de ce bloc que les câblés textiles (15 tronçons au total) sont emprisonnés entre les deux plaques de caoutchouc à l'état cru, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une extrémité de câblé de longueur suffisante pour la traction ultérieure. Le bloc comportant les câblés est alors placé dans un moule adapté puis cuit sous pression. La

température et la durée de cuisson sont adaptées aux conditions de tests visées et laissées à l'initiative de l'homme de l'art ; à titre d'exemple, dans le cas présent, la cuisson du bloc est réalisée à 160°C pendant 15 min.

- 5 A l'issue de la cuisson, l'éprouvette ainsi constituée du bloc vulcanisé et des 15 tronçons de câblés est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tester chaque tronçon isolément, à une vitesse et une température données (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et 20°C).
- 10 On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage (notée $F_{\max}$) pour arracher les renforts de l'éprouvette. Une valeur supérieure à celle de l'éprouvette témoin, arbitrairement fixée à 100, indique un résultat amélioré, c'est-à-dire une force d'arrachage supérieure à celle de l'éprouvette témoin. Les résultats des tests effectués sur les éprouvettes sont résumés dans le tableau 1.

15

III.1 – Essai 1 : Adhésion de câblés textiles Aramide

- Dans le cas de câblés Aramide (polyamide aromatique), il est connu de procéder à leur préadhésion dans un premier bain généralement à base d'époxy en solution aqueuse, par exemple à base de polyglycérol polyglycidyl éther. Les ingrédients sont introduits dans l'eau sous agitation, par exemple dans l'ordre suivant : 0,5 pourcent en poids de polyglycérol polyglycidyl éther (par exemple « Denacol EX-512 » de Nagase Chemicals), 0,03 pourcent en poids de tensioactif (dioctyl sulfosuccinate de sodium commercialisé sous le nom « AOT 75 ») et 0,03 pourcent en poids de soude, 99,44 pourcents en poids d'eau.

25

- Les câblés Aramide de ces exemples consistent en des retors à trois brins de construction 167x3 (titre de chaque brin égal à 167 tex) et 360/360 (torsion en t/m) ; ainsi préadhésés, ils sont ensuite encollés avec des compositions adhésives aqueuses selon l'invention et une composition témoin, puis séchés dans un four de séchage à 180 °C pendant 30 s. Puis la composition adhésive a été réticulée par passage des câblés textiles dans un four de traitement à 240 °C pendant 30 s. Puis l'ensemble a été solidarisé par cuisson à une composition de caoutchouc naturel, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites comme décrit ci-dessus.

- 35 On constate que les câblés textiles encollés avec les compositions adhésives C-1.2, C-1.4 et C-1.5 selon l'invention présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ particulièrement élevée et inattendue pour l'homme du métier, puisque très sensiblement augmentée (entre 12% et 15%) par rapport à la force d'arrachage de référence mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec la colle « RFL » conventionnelle. Quant aux câblés textiles encollés avec la

composition C-1.3, ils présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ équivalente à celle mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec cette colle RFL.

III.2 – Essai 2 : Adhésion de câblés hybride Aramide/Nylon

Dans le cas de câblés Aramide/Nylon, il est connu de procéder à leur préadhésion d'une façon analogue à celle utilisée pour les câblés Aramide.

Les câblés hybride Aramide/Nylon de ces exemples consistent en des retors à trois brins de construction 330/330/188 (titre de chaque brin en Aramide égal à 330 tex et en Nylon égal à 188 tex) et 230/230 (torsion en t/m) ; ainsi préadhésés, ils sont ensuite encollés d'une façon analogue à celle utilisée pour les câblés Aramide. Puis ils ont été solidarisés par cuisson à une composition de caoutchouc naturel, comme précédemment pour les câblés Aramide, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites.

On constate que les câblés textiles encollés avec les compositions adhésives C-1.2, C-1.4 et C-1.5 selon l'invention présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ particulièrement élevée et inattendue pour l'homme du métier, puisque très sensiblement augmentée (entre 8% et 17%) par rapport à la force d'arrachage de référence mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec la colle « RFL » conventionnelle. Quant aux câblés textiles encollés avec la composition C-1.3, ils présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ certes inférieure mais significative et suffisante pour l'homme du métier, comparée à celle mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec cette colle RFL.

III.3 – Essai 3 : Adhésion de câblés Rayonne

Les câblés en Rayonne consistent en des retors à deux brins de construction 244x2 (titre de chaque brin égal à 244 tex) et 385/385 (torsion en t/m) ; ils ont été encollés avec chacune des compositions adhésives aqueuses C-1.1, C-1.2 et C-1.4, puis séchés dans un four de séchage à 180°C pendant 60s. Puis la composition adhésive a été réticulée par passage des câblés textiles dans un four de traitement à 230°C pendant 60 s. Puis l'ensemble a été solidarisé par cuisson à une composition de caoutchouc naturel, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites comme décrit ci-dessus.

On constate que les câblés textiles encollés avec les compositions adhésives C-1.2 et C-1.4 présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ certes inférieure mais significative et suffisante pour l'homme du métier, comparée à celle mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec cette colle RFL.

III.4 – Essai 4 : Adhésion de câblés Nylon

Les câblés en Nylon (polyamide aliphatique 6,6) consistent en des retors à deux brins de construction 140x2 (titre de chaque brin égal à 140 tex) et 250/250 (torsion en t/m) ; ils ont été encollés avec chacune des compositions adhésives aqueuses C-1.1, C-1.2 et C-1.4, puis séchés dans un four de séchage à 180°C pendant 30s. Puis la composition adhésive a été réticulée par passage des câblés textiles dans un four de traitement à 230°C pendant 30s. Puis l'ensemble a été solidarisé par cuisson à une composition de caoutchouc naturel, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites comme décrit ci-dessus.

On constate que les câblés textiles encollés avec la composition adhésive C-1.4 selon l'invention présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ élevée et inattendue pour l'homme du métier, puisque légèrement augmentée (4%) par rapport à la force d'arrachage de référence mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec la colle « RFL » conventionnelle. Quant aux câblés textiles encollés avec la composition C-1.2, ils présentent une force d'arrachage $F_{\max}$ certes inférieure mais significative et suffisante pour l'homme du métier, comparée à celle mesurée sur le câblé textile témoin encollé avec cette colle RFL.

En conclusion, les résultats de ces différents essais démontrent clairement que les compositions adhésives selon l'invention constituent une alternative fort intéressante à l'emploi des colles RFL conventionnelles.

Tableau 1

Compositions adhésives	C-1.1	C-1.2	C-1.3	C-1.4	C-1.5
Aldéhyde					
Formaldéhyde (1)	0.9	-	-	-	-
1,4-benzènedicarboxaldéhyde (2)	-	0.25	0.13	0.31	0.13
Polyphénol					
Résorcinol (3)	1.7	-	-	-	-
Phloroglucinol (4)	-	2.35	2.47	-	-
2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (5)	-	-	-	2.29	2.47
Hydroxyde de sodium (6)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Latex d'élastomères					
NR (7)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
SBR (8)	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
VP-SBR (9)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
Ammoniaque (10)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Rapport massique polyphénol/aldéhyde	-	9,4	18,8	7,4	18,7
Poids total d'extrait sec de composition adhésive	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3
Poids d'eau	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7
Tests d'adhésion					
F _{max} à 20°C (Aramide)	100	115	100	114	112
F _{max} à 20°C (Aramide/Nylon)	100	110	91	108	117
F _{max} à 20°C (Rayonne)	100	86	-	91	-
F _{max} à 20°C (Nylon)	100	92	-	104	-

- (1) Formol (de la société Caldic ; dilué à 36%) ;
(2) 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%) ;
(3) Résorcinol (de la société Sumitomo ; de pureté 99.5%) ;
(4) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
(5) 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (de la société Alfa Aesar ; de pureté 98%) ;
(6) Hydroxyde de sodium (de la société Aldrich ; dilué à 30%) ;
(7) Latex NR (« Trang Latex » de la société Bee tex ; dilué à 61% en poids) ;
(8) Latex SBR (« Encord-201 » de la société Jubilant ; dilué à 41% en poids) ;
(9) Latex Vinylpyridine-styrène-butadiène (« VP 106S » de la société Eliokem ; dilué à 41%) ;
(10) Ammoniaque (de la société Aldrich ; diluée à 21%).

Revendications

1. Composition adhésive aqueuse, comportant au moins d'une part A) une résine phénol-aldéhyde et d'autre part B) un latex d'élastomère insaturé, caractérisée en ce que la résine phénol-aldéhyde est à base d'au moins :

A1) un polyaldéhyde aromatique porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique;

A2) un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s), étant entendu que :

○ dans le cas d'un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, le reste du noyau aromatique étant non substitué ;

○ dans le cas de plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, étant entendu que les deux positions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyle sont non substituées.

et dans laquelle le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est supérieur ou égal à 3,0.

2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 30, de préférence de 3 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 20, de préférence de 3 à 15 et plus préférentiellement de 3 à 10.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polyaldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le polyaldéhyde est le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polyphénol est choisi dans le groupe constitué par le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide et les mélanges de ces composés.

5

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'élastomère insaturé du latex est un élastomère diénique, choisi de préférence dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène, les polyisoprènes, les copolymères d'isoprène, les terpolymères vinylpyridine-styrène-butadiène et les mélanges de ces élastomères.

10

8. Matériau textile dont au moins une partie est revêtue d'une couche adhésive comportant une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15

9. Matériau textile selon la revendication 8, dans lequel la matière du matériau textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères non thermoplastiques et les assemblages de ces matières.

20

10. Matériau textile selon la revendication 8 ou 9, dans lequel :

- la matière du matériau textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères non thermoplastiques et les assemblages de polymères thermoplastiques et de polymères non thermoplastiques, et

25

- le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 30, de préférence de 3 à 25 et plus préférentiellement de 3 à 20.

11. Matériau textile selon la revendication 8 ou 9, dans lequel :

- la matière du matériau textile est choisie dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les celluloses et les assemblages de ces matières, et

30

- le rapport pondéral de polyphénol sur polyaldéhyde est compris dans un domaine de valeur allant de 3 à 20, de préférence de 3 à 15 et plus préférentiellement de 3 à 10.

12. Procédé de fabrication d'un matériau textile, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de dépôt sur un matériau textile, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

35

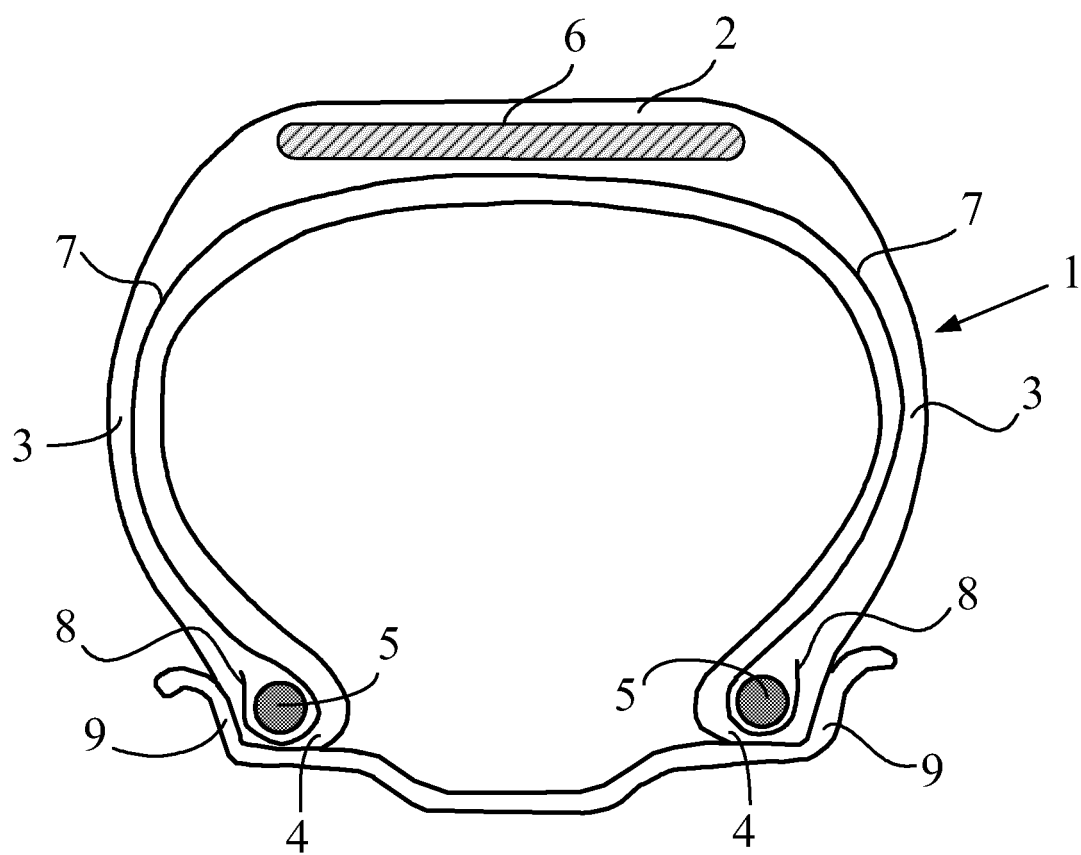
13. Utilisation, pour le collage d'un matériau textile à un caoutchouc insaturé, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

14. Composite de caoutchouc renforcé d'un matériau textile selon l'une quelconque des revendications 8 à 11.

15. Composite de caoutchouc selon la revendication 14, consistant en un pneumatique.

1/1

Figure





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 776389
FR 1350366

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 929 407 A (DU PONT) 26 décembre 1947 (1947-12-26) * page 1, ligne 1 - page 6, ligne 83; revendications; exemples * -----	1-15	C09J161/14 C09J109/10 C09J107/02 D02G3/48 B60C9/11
A	US 2 561 215 A (MIGHTON CHARLES J) 17 juillet 1951 (1951-07-17) * colonne 1, ligne 1 - colonne 15, ligne 75; revendications 1-13; exemples * -----	1-15	
A	US 3 817 778 A (WRIGHT R) 18 juin 1974 (1974-06-18) * colonne 1, ligne 14 - colonne 18, ligne 27; revendications 1-54; exemples * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G C09D C09J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 août 2013		Kiebooms, Rafaël	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1350366 FA 776389**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-08-2013**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 929407	A	26-12-1947	AUCUN	

US 2561215	A	17-07-1951	AUCUN	

US 3817778	A	18-06-1974	AUCUN	
