



(51) Classification internationale des brevets :
C08G 8/00 (2006.01) *C09J 161/06* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) *C08L 61/12* (2006.01)
C08G 8/06 (2006.01) *D06H 5/00* (2006.01)
C09J 109/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/064929

(22) Date de dépôt international :
11 juillet 2014 (11.07.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1356978 16 juillet 2013 (16.07.2013) 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) Inventeurs : **MICHOUD, Clément**; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Place des Carnes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **DOISNEAU, David**; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Place des Carnes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin, Place des Carnes-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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

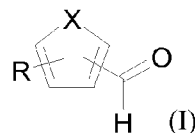
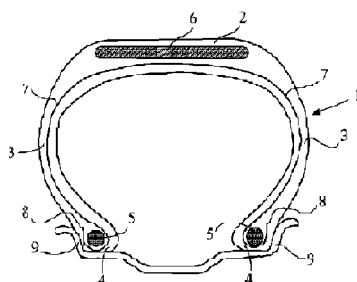
Publiée :

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

(54) Title : AQUEOUS ADHESIVE COMPOSITION WITH A BASE OF BIOSOURCED ALDEHYDE AND POLYPHENOL

(54) Titre : COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'ALDEHYDE BIOSOURCÉ ET DE POLYPHENOL

Figure



(57) Abstract : P10-3108_PCT -25- Companies:-COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN, and -Michelin Recherche et Technique S.A. Title: AQUEOUS ADHESIVE COMPOSITION WITH A BASE OF BIOSOURCED ALDEHYDE AND POLYPHENOL ABSTRACT The aqueous adhesive composition according to the invention comprises an unsaturated elastomer latex and a phenol-aldehyde resin with a base of: - an aldehyde of formula (I): (I) wherein X comprises N, S or O and R represents -H or -CHO, - one or more phenols, at least 50% by mass of the total mass of the phenol(s) being a polyphenol comprising one or more aromatic core(s): o in the case of a single aromatic core, the latter carries two or three hydroxyl functions in the meta position relative to one another, the rest of the aromatic core being unsubstituted; o in the case of several aromatic cores, at least two of them each carry two or three hydroxyl functions in the meta position relative to one another, the two ortho positions of at least one of said hydroxyl functions being unsubstituted.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



P10-3108_PCT -25- Sociétés dites:-COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN, et -Michelin Recherche et Technique S.A. Titre:COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'ALDEHYDE BIOSOURCÉ ET DE POLYPHENOL ABREGE La composition adhésive aqueusecomporteun latex d'élastomère insaturé et une résine phénol-aldéhyde à base: -d'unaldéhyde de formule (I): (I) dans laquelle X comprend N, S ou O et R représente -H ou -CHO, -d'un ou plusieurs phénols, au moins 50% en masse de la masse total du ou des phénols étant unpolyphéno comportant un ouplusieurs noyau(x) aromatique(s): odans 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, le reste du noyau aromatique étant non substitué; odans 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, les deux positions en ortho d'au moins unede ces fonctions hydroxyle étantnon substituées.

COMPOSITION ADHESIVE AQUEUSE A BASE D'ALDEHYDE BIOSOURCÉ ET DE POLYPHENOL

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.

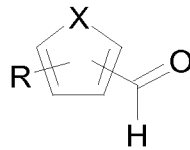
Toutefois, ces colles RFL ne sont pas dépourvues d'inconvénients ; elles comportent en particulier comme substance de base le formaldéhyde (ou formol) qu'il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme des compositions adhésives, en raison de l'évolution récente de la réglementation européenne sur ce type de composé. En outre, le formaldéhyde est un composé dérivé du pétrole dont on souhaite le plus possible s'affranchir pour des raisons de raréfaction.

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 les inconvénients précités.

Or, au cours de leurs recherches, les Demanderesses ont découvert une composition adhésive aqueuse n'utilisant pas de formaldéhyde 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 :

5 A1) un aldéhyde de formule (I) :



(I)

dans laquelle

X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO

10

A2) un ou plusieurs phénols, au moins 50% en masse de la masse total du ou des phénols étant un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s), étant entendu que :

15

- 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.

20

25

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.

30

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.

35

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

5 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.

10 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.

15 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

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

20 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
25 mélanges de ces élastomères.

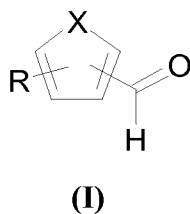
30 D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de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

35 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 (on parle alors de résine phénol-aldéhyde pré-condensée), 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.

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) aldéhyde et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyphénol, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

I.1 - Aldéhyde

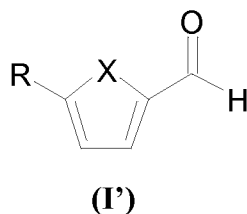
Le premier constituant essentiel de la résine phénol-aldéhyde est un aldéhyde de formule **(I)**:



dans laquelle X comprend N, S ou O et R représente -H ou -CHO.

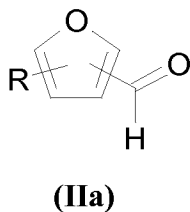
De tels aldéhydes sont issus de ressources renouvelables et pas du pétrole. Les aldéhydes sont par exemple issus de la bio-ressource ou de produits de transformation de la bio-ressource.

Préférentiellement, l'aldéhyde est de formule générale **(I')**:

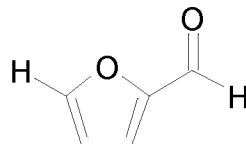


Selon un mode de réalisation préférentiel, X représente O.

Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente O et R représente -H. L'aldéhyde utilisé est alors de formule **(IIa)**:

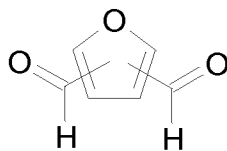


Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(I')**, X représente O et R représente –H. L'aldéhyde utilisé est alors le furfuraldéhyde et est de formule **(II'a)**:

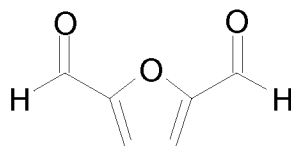
**(II'a)**

5

Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente O et R représente –CHO. L'aldéhyde utilisé est alors de formule **(IIb)**:

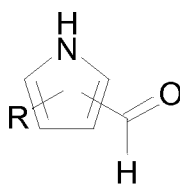
**(IIb)**

- 10 Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I')**, X représente O et R représente –CHO. L'aldéhyde utilisé est alors le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et est de formule **(II'b)**:

**(II'b)**

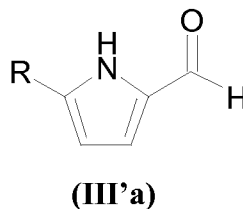
- 15 Dans un autre mode de réalisation, X comprend N.

Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente NH. L'aldéhyde utilisé est de formule **(IIIa)**:

**(IIIa)**

20

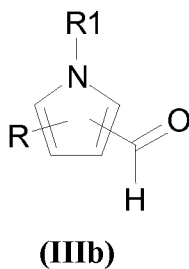
Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (I'), X représente NH. L'aldéhyde utilisé est de formule (III'a):



5

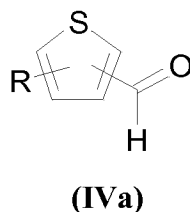
De préférence, R représente -CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule (III'a) et l'aldéhyde obtenu est alors le 2,5-1H-pyrroledicarboxaldéhyde.

- 10 Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale (I), X représente NR1 avec R1 représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule (IIIb):



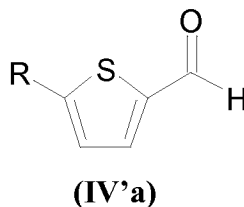
- 15 Dans un autre mode de réalisation, X comprend S.

Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (I), X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule (IVa):



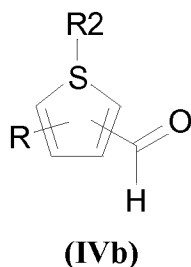
20

Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (I'), X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule (IV'a):

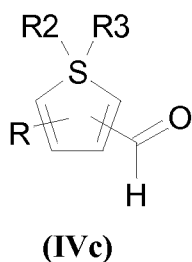


De préférence, R représente –CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule **(IV'a)** et est alors le 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde.

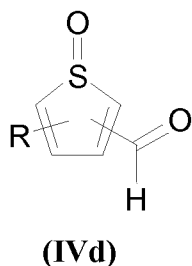
Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente SR₂ avec R₂ représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **(IVb)**:



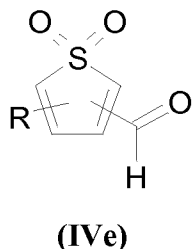
Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente R₃-S-R₂ avec R₂, R₃ représentant chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **(IVc)**:



Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **(IVd)**:



Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule générale **(I)**, X représente O=S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **(IVe)**:



Dans un mode de réalisation particulier, on pourra envisager un mélange du furfuraldéhyde (**II'a**) et du 2,5-furanedicarboxaldéhyde (**II'b**).

Parmi les différents modes de réalisation décrits ci-dessus, on préférera les modes de réalisation et les variantes dans lesquels X représente NH, S ou O. Dans ces modes de réalisation et variantes, on pourra avoir, conformément à l'invention, R représentant –H ou –CHO et de préférence R représentant –CHO. Dans ces modes de réalisation et variantes, on aura préférentiellement R en position 5 et le groupe –CHO en position 2 sur le noyau aromatique (formule générale (**I'**)).

De préférence, lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base d'un unique aldéhyde de formule (**I**), la composition est dépourvue de formaldéhyde.

Lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base de plusieurs aldéhydes, dont au moins l'un est de formule (**I**), chaque aldéhyde est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition est alors également dépourvue de formaldéhyde.

En d'autres termes et de manière préférée, le ou chaque aldéhyde de la résine phénol-aldéhyde est différent du formaldéhyde.

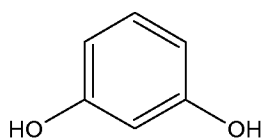
Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%, ces pourcentages correspondant à des traces susceptibles d'être présentes dans le ou les aldéhydes utilisés industriellement.

I.2 – Polyphénol

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

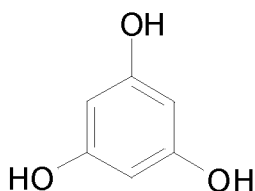
Dans le cas d'un polyphénol comportant un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre (dans le cas de deux fonctions) ou les unes par rapport aux autres (dans le cas de trois fonctions), le reste du noyau aromatique étant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

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



(V)

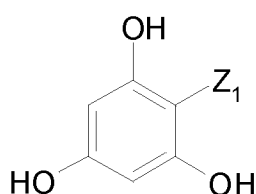
A titre d'exemple encore plus préférentiel comportant un seul noyau aromatique, on peut citer le phloroglucinol, pour rappel de formule développée :



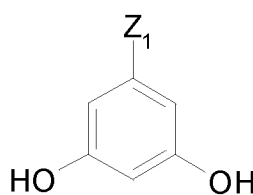
(VI)

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 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.

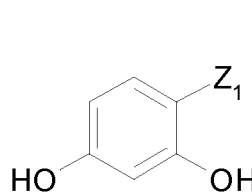
A titres d'exemples préférentiels, dans le cas où la molécule de polyphénol comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



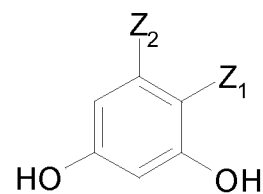
(VII-a)



(VII-b)



(VII-c)



(VII-d)

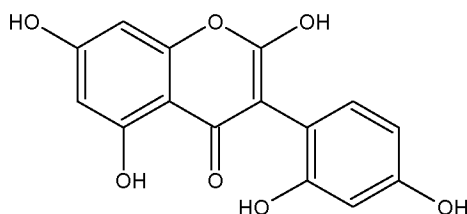
dans lesquelles les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste de la molécule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



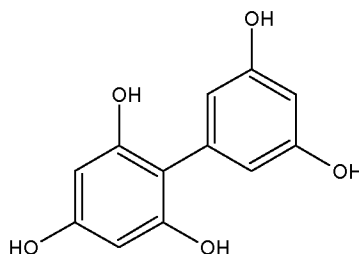
(VIII)

15

On note que ce composé est un polyphénol comportant deux noyaux aromatiques (de formules respectives VII-c et VII-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 (IX) suivante :



25

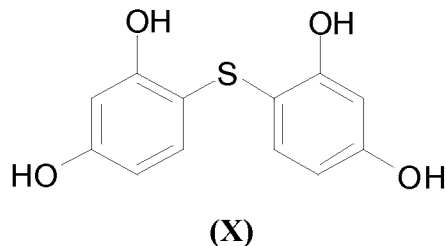
(IX)

On note que ce composé est un polyphénol comportant deux noyaux aromatiques (de formules respectives VII-a et VII-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 (X) suivante :



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

Conformément à l'invention, le ou les polyphénols est ou sont présents à hauteur d'au moins 50% en masse de la masse total du ou des phénols de la résine. De préférence, le ou les polyphénols est ou sont présents à hauteur d'au moins 75% en masse, et plus préférentiellement d'au moins 95% en masse et encore plus préférentiellement d'au moins 99% de la masse total du ou des phénols de la résine.

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.

Typiquement, lors d'une première étape de fabrication, on prépare la résine elle-même en mélangeant progressivement le polyphénol et l'aldéhyde 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 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 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 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 typiquement de 1 à plusieurs heures voire plusieurs jours, avant son utilisation finale.

De préférence, le rapport pondéral de polyphénol sur aldéhyde est compris dans un domaine de valeurs allant de 0,1 à 30.

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.

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.

- 5 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 %.

10

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

20

- 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

40

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).

II.2 – Fabrication du matériau textile et du composite

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 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 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-1.3 et C-1.5 à C-1.8) et plusieurs témoins (compositions témoins notées ci-après C-1.1, C-1.2 et C-1.4). Leurs formulations (exprimées en pourcentage en poids) sont présentées dans le tableau 1 annexé.

5 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).

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

La composition adhésive C-1.2 est une composition témoin à base de furfuraldéhyde et d'une résine pré-condensée résorcinol-formaldéhyde.

15 La composition adhésive C-1.4 est une composition témoin à base de formaldéhyde et de phloroglucinol.

20 Chaque composition adhésive aqueuse C-1.3 et C-1.4 à C-1.8 comprend une résine phénol-aldéhyde à base d'un ou de plusieurs aldéhydes, le ou chaque aldéhyde étant différent du formaldéhyde. En l'espèce, chaque résine phénol-aldéhyde est à base d'un unique aldéhyde de formule (I). En variante, chaque résine phénol-aldéhyde pourra être à base de plusieurs aldéhydes et/ou de plusieurs phénols.

25 En outre, la résine phénol-aldéhyde comprend un unique phénol, ici un unique polyphénol conforme à l'invention qui représente au moins 50% en masse, de préférence au moins 75% en masse et plus préférentiellement au moins 95% en masse, et encore plus préférentiellement au moins 99% de la masse total du ou des phénols de la résine phénol-aldéhyde. En l'espèce, chaque composition adhésive aqueuse C-1.3 et C-1.4 à C-1.8

30 comprend un unique polyphénol conforme à l'invention.

La composition adhésive aqueuse C-1.3 selon l'invention est à base de phloroglucinol et de furfuraldéhyde. La composition adhésive aqueuse C-1.5 selon l'invention est à base de phloroglucinol et de 2,5-furanedicarboxaldéhyde. La composition adhésive aqueuse C-1.6

35 selon l'invention est à base de résorcinol et de 2,5-furanedicarboxaldéhyde. La composition adhésive aqueuse C-1.7 selon l'invention est à base de 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (résorcinol sulfide) et de 2,5-furanedicarboxaldéhyde. La composition adhésive aqueuse C-1.8 selon l'invention est à base de phloroglucinol et de 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde. Ainsi, chaque composition adhésive aqueuse C-1.3 et C-1.4 à C-1.8 est sensiblement

40 dépourvue de formaldéhyde.

Chaque composition adhésive C-1.1 à C-1.4 à C-1.8 présente un rapport pondéral de polyphénol sur aldéhyde compris dans un domaine de valeurs compris entre 0,1 et 30.

- 5 Ces compositions adhésives C-1.1 à C-1.4 à C-1.8 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).

10 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.

15

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

20

25 réalisée à 160°C pendant 15 min.

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,

30 dans le cas présent, à 100 mm/min et 20°C).

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

35 sont résumés dans le tableau 1.

40

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

Dans le cas de câblés Nylon (polyamide aliphatique 6,6), 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.

Les câblés Nylon de ces exemples 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) ; 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 230 °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.

III.2 – Essai 2 : Adhésion de câblés textiles PET

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

Les câblés textiles PET de ces exemples consistent en des retors à deux brins de construction 144x2 (titre de chaque brin PET égal à 144 tex) et 420/420 (torsion en t/m) ; ainsi préadhésés, ils sont ensuite encollés d'une façon analogue à celle utilisée pour les câblés textiles Nylon. Puis, ils ont été solidarisés par cuisson à une composition de caoutchouc naturel, comme précédemment pour les câblés textiles Nylon, 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-1.5, C-1.6 et C-1.8 selon l'invention présentent une force d'arrachage F_{\max} équivalente ($\pm 10\%$ par rapport à la composition témoin C-1.1) à celle du câble témoin encollé par la composition C-1.1 (arbitrairement fixée à 100). Même si elles sont inférieures à celle du câble témoin encollé par la composition C-1.1, les forces d'arrachage F_{\max} des câblés textiles encollés avec les compositions adhésives C-1.3 et C-1.7 permettent toutefois d'obtenir une force d'arrachage significative et suffisante pour l'homme du métier. En effet, ces résultats sont tout à fait acceptables pour assurer un collage satisfaisant de câblés textiles à une composition d'élastomère diénique.

On note également que les compositions C-1.5 et C-1.8 selon l'invention comprenant du phloroglucinol sont celles présentant les forces d'arrachage F_{\max} les plus élevées.

- 5 On note également que les compositions C-1.5 à C-1.8 selon l'invention présentent une force d'arrachage F_{\max} bien supérieure à celle des compositions C-1.2 à C-1.3 utilisant un monoaldéhyde aromatique qui, *a priori*, présenterait une réactivité supérieure à celle de plurialdéhydes aromatiques.
- 10 En conclusion, les résultats de ces différents essais démontrent clairement que les compositions adhésives selon l'invention constituent une alternative forte intéressante à l'emploi des colles RFL conventionnelles dans lesquelles le formaldéhyde, contrairement aux aldéhydes des compositions adhésives de l'invention, est issu du pétrole.

Tableau 1

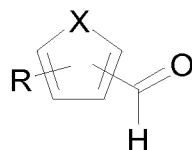
Compositions adhésives	C-1.1	C-1.2	C-1.3	C-1.4	C-1.5	C-1.6	C-1.7	C-1.8
Aldéhyde								
Formaldéhyde (1)	0,9	-	-	0,9	-	-	-	-
2,5-furanedicarboxaldéhyde (2)	-	-	-	-	0,9	0,9	0,9	-
Furfuraldéhyde (3)	-	0,5	0,9	-	-	-	-	-
2,5-thiophenedicarboxaldéhyde (4)	-	-	-	-	-	-	-	0,9
Polyphénol								
Résorcinol (5)	1,7	-	-	-	-	1,7	-	-
Phloroglucinol (6)	-	-	1,7	1,7	1,7	-	-	1,7
2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (7)	-	-	-	-	-	-	1,7	-
SRF 1524 (8)	-	2,1	-	-	-	-	-	-
Hydroxyde de sodium (9)	0.2	0.2	0.2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Latex d'élastomères								
NR (10)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
SBR (11)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
VP-SBR (12)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Ammoniaque (13)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Poids total d'extrait sec de composition adhésive	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3
Poids d'eau	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7	80.7
Tests d'adhésion								
F _{max} à 20°C (Nylon)	100	69	78	NT	NT	NT	NT	NT
F _{max} à 20°C (PET)	100	78	87	99	93	93	78	98

- 5 (1) Formaldéhyde (de la société Caldic ; dilué à 36%) ;
 (2) 2,5-Furanedicarboxaldéhyde (de la société Aldrich ; de pureté 97%) ;
 (3) Furfuraldéhyde (de la société Aldrich ; de pureté 99%) ;
 (4) 2,5-thiophenedicarboxaldéhyde (de la société Aldrich ; de pureté 98%) ;
 (5) Résorcinol (de la société Sumitomo ; de pureté 99.5%) ;
 (6) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
 10 (7) 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (de la société Alfa Aesar ; de pureté 98%)
 (8) Résine précondensée SRF 1524 (de la société Schenectady ; dilué à 75%) ;
 (9) Hydroxyde de sodium (de la société Aldrich ; dilué à 30%) ;
 (10) Latex NR (« Trang Latex » de la société Bee tex ; dilué à 61% en poids) ;
 (11) Latex SBR (« Encord-201 » de la société Jubilant ; dilué à 41% en poids) ;
 15 (12) Latex Vinylpyridine-styrène-butadiène (« VP 106S » de la société Eliokem ; dilué à 41%) ;
 (13) 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 aldéhyde de formule (I):



(I)

dans laquelle

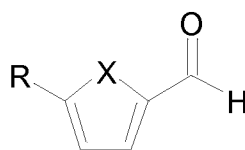
X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO

A2) un ou plusieurs phénols, au moins 50% en masse de la masse total du ou des phénols étant 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.

2. Composition selon la revendication précédente, dans lequel l'aldéhyde est de formule générale (I'):



(I')

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X représente NH, S ou O.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

5. 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.

6. 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.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport pondéral de polyphénol sur aldéhyde est compris dans un domaine de valeurs allant de 0,1 à 30.

8. Matériau textile, **caractérisé en ce que** au moins une partie est revêtue d'une couche adhésive comportant une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications précédentes.

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.

10. 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.

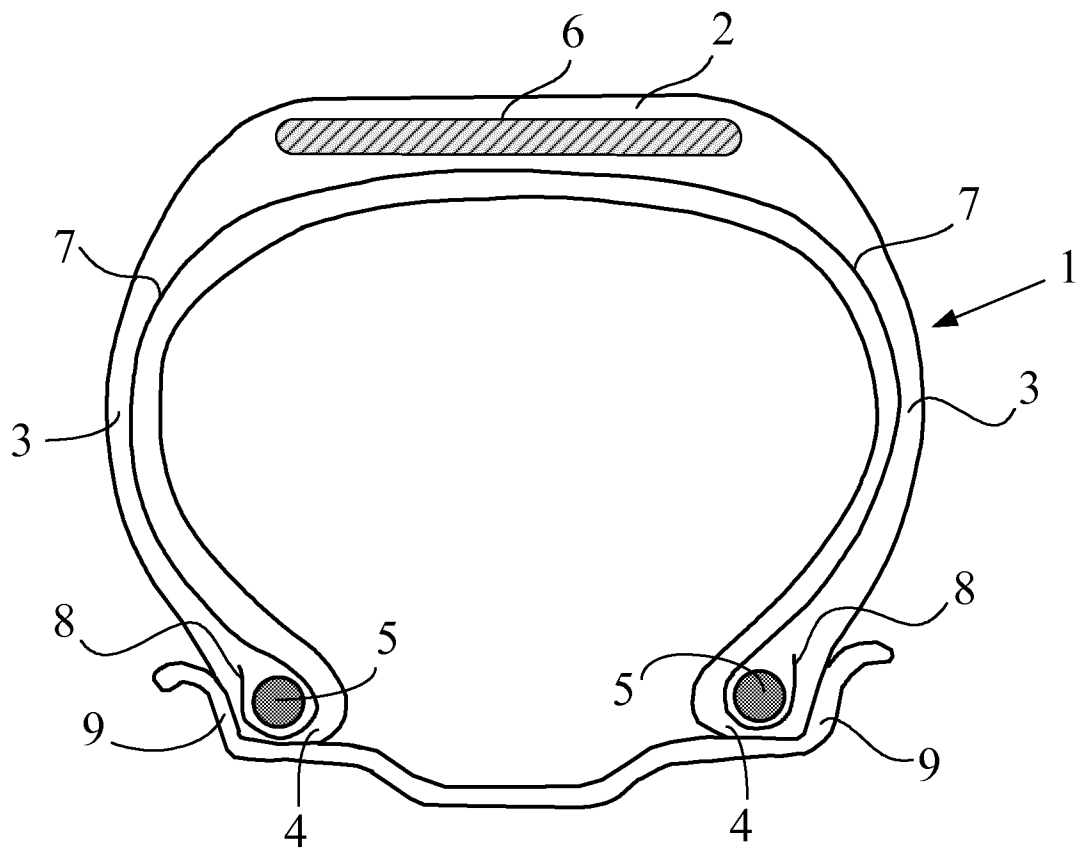
11. Utilisation, pour le collage d'un matériau textile à un caoutchouc insaturé, d'une composition adhésive selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

12. Composite de caoutchouc renforcé d'un matériau textile selon la revendication 8 ou 9.

13. Pneumatique comprenant un composite de caoutchouc selon la revendication précédente.

1/1

Figure



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/064929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G8/00 B60C1/00 C08G8/06 C09J109/10 C09J161/06 C08L61/12 D06H5/00 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) C08G B60C C09J C08L D06H 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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>US 2 566 851 A (NOVOTNY ERNEST E ET AL) 4 September 1951 (1951-09-04) the whole document -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>FR 2 485 435 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 31 December 1981 (1981-12-31) the whole document -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>WO 2005/042278 A2 (PIRELLI [IT]; GALIMBERTI MAURIZIO [IT]; GIANNINI LUCA [IT]; FINO LUIGI) 12 May 2005 (2005-05-12) the whole document -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-13</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>US 8 247 490 B1 (LI SHULONG [US]) 21 August 2012 (2012-08-21) the whole document -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2 566 851 A (NOVOTNY ERNEST E ET AL) 4 September 1951 (1951-09-04) the whole document -----	1-13	X	FR 2 485 435 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 31 December 1981 (1981-12-31) the whole document -----	1-13	X	WO 2005/042278 A2 (PIRELLI [IT]; GALIMBERTI MAURIZIO [IT]; GIANNINI LUCA [IT]; FINO LUIGI) 12 May 2005 (2005-05-12) the whole document -----	1-13	X	US 8 247 490 B1 (LI SHULONG [US]) 21 August 2012 (2012-08-21) the whole document -----	1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 2 566 851 A (NOVOTNY ERNEST E ET AL) 4 September 1951 (1951-09-04) the whole document -----	1-13															
X	FR 2 485 435 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 31 December 1981 (1981-12-31) the whole document -----	1-13															
X	WO 2005/042278 A2 (PIRELLI [IT]; GALIMBERTI MAURIZIO [IT]; GIANNINI LUCA [IT]; FINO LUIGI) 12 May 2005 (2005-05-12) the whole document -----	1-13															
X	US 8 247 490 B1 (LI SHULONG [US]) 21 August 2012 (2012-08-21) the whole document -----	1-13															
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div> </div>																	
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																	
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">8 August 2014</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">14/08/2014</div>															
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Kiebooms, Rafaël</div>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/064929

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2566851	A	04-09-1951	NONE
FR 2485435	A1	31-12-1981	BE 887384 A1 04-08-1981 CA 1173580 A1 28-08-1984 DE 3121382 A1 25-02-1982 FR 2485435 A1 31-12-1981 GB 2082607 A 10-03-1982 IT 1146738 B 19-11-1986 JP S5714614 A 25-01-1982 NL 8100369 A 18-01-1982
WO 2005042278	A2	12-05-2005	AR 046609 A1 14-12-2005 AR 046827 A1 28-12-2005 AT 380681 T 15-12-2007 AT 393037 T 15-05-2008 AU 2003282064 A1 08-06-2005 BR 0318589 A 17-10-2006 BR PI0415890 A 09-01-2007 CN 1860038 A 08-11-2006 CN 1882442 A 20-12-2006 DE 60320598 T2 10-06-2009 DE 602004010701 T2 04-12-2008 EP 1677994 A2 12-07-2006 EP 1677996 A1 12-07-2006 ES 2297509 T3 01-05-2008 ES 2309365 T3 16-12-2008 JP 4504312 B2 14-07-2010 JP 2007515324 A 14-06-2007 JP 2007519766 A 19-07-2007 KR 20060109449 A 20-10-2006 KR 20060118451 A 23-11-2006 PT 1677994 E 07-03-2008 PT 1677996 E 31-07-2008 RU 2317901 C1 27-02-2008 US 2007193669 A1 23-08-2007 US 2007272338 A1 29-11-2007 WO 2005042278 A2 12-05-2005 WO 2005049340 A1 02-06-2005
US 8247490	B1	21-08-2012	US 8247490 B1 21-08-2012 US 2012277356 A1 01-11-2012

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-3108	POUR SUITE À DONNER		voir le formulaire PCT/ISA/220 et, le cas échéant, le point 5 ci-après.
Demande internationale n° PCT/EP2014/064929	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 11 Juillet 2014 (11-07-2014)	(Date de priorité (la plus ancienne) (<i>jour/mois/année</i>)) 16 Juillet 2013 (16-07-2013)	
Déposant COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN			

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base

- ☒ de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée
- ☐ d'une traduction de la demande internationale dans la langue suivante _____, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (règles 12.3.a) et 23.1.b))

b. ☐ Le présent rapport de recherche internationale a été établi en prenant en considération la **rectification d'une erreur évidente** autorisée par ou notifiée à la présente administration vertu de la règle 91 (Règle 43.6*bis*(a)).

c. ☐ En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale, (le cas échéant), voir le cadre n° I.

2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre n° II).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre n° III).

4. En ce qui concerne le **titre**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte, reproduit dans le cadre n° IV, a été établi par l'administration chargée de la recherche internationale conformément à la règle 38.2. Le déposant peut présenter des observations à l'administration chargée de la recherche internationale dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

6. En ce qui concerne les **dessins**,

a. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la figure n° 1

- ☐ proposée par le déposant
- ☒ proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que le déposant n'a pas proposé de figure
- ☐ proposée par l'administration chargée de la recherche internationale, parce que cette figure caractérise mieux l'invention

b. ☐ Aucune des figures n'est publiée avec l'abrégé

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/064929

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G8/00 B60C1/00 C08G8/06 C09J109/10 C09J161/06 C08L61/12 D06H5/00 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) C08G B60C C09J C08L D06H		
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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, 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	US 2 566 851 A (NOVOTNY ERNEST E ET AL) 4 septembre 1951 (1951-09-04) le document en entier -----	1-13
X	FR 2 485 435 A1 (PPG INDUSTRIES INC [US]) 31 décembre 1981 (1981-12-31) le document en entier -----	1-13
X	WO 2005/042278 A2 (PIRELLI [IT]; GALIMBERTI MAURIZIO [IT]; GIANNINI LUCA [IT]; FINO LUIGI) 12 mai 2005 (2005-05-12) le document en entier -----	1-13
X	US 8 247 490 B1 (LI SHULONG [US]) 21 août 2012 (2012-08-21) le document en entier -----	1-13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 8 août 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/08/2014
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 Kiebooms, Rafaël

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/064929

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2566851	A	04-09-1951	AUCUN	

FR 2485435	A1	31-12-1981	BE 887384 A1	04-08-1981
			CA 1173580 A1	28-08-1984
			DE 3121382 A1	25-02-1982
			FR 2485435 A1	31-12-1981
			GB 2082607 A	10-03-1982
			IT 1146738 B	19-11-1986
			JP S5714614 A	25-01-1982
			NL 8100369 A	18-01-1982

WO 2005042278	A2	12-05-2005	AR 046609 A1	14-12-2005
			AR 046827 A1	28-12-2005
			AT 380681 T	15-12-2007
			AT 393037 T	15-05-2008
			AU 2003282064 A1	08-06-2005
			BR 0318589 A	17-10-2006
			BR PI0415890 A	09-01-2007
			CN 1860038 A	08-11-2006
			CN 1882442 A	20-12-2006
			DE 60320598 T2	10-06-2009
			DE 602004010701 T2	04-12-2008
			EP 1677994 A2	12-07-2006
			EP 1677996 A1	12-07-2006
			ES 2297509 T3	01-05-2008
			ES 2309365 T3	16-12-2008
			JP 4504312 B2	14-07-2010
			JP 2007515324 A	14-06-2007
			JP 2007519766 A	19-07-2007
			KR 20060109449 A	20-10-2006
			KR 20060118451 A	23-11-2006
			PT 1677994 E	07-03-2008
			PT 1677996 E	31-07-2008
			RU 2317901 C1	27-02-2008
			US 2007193669 A1	23-08-2007
			US 2007272338 A1	29-11-2007
			WO 2005042278 A2	12-05-2005
			WO 2005049340 A1	02-06-2005

US 8247490	B1	21-08-2012	US 8247490 B1	21-08-2012
			US 2012277356 A1	01-11-2012
