

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 146 688

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

21 N° d'enregistrement national :

23 02323

51 Int Cl⁸ : C 09 J 109/10 (2023.01), C 09 J 107/02, 161/06,
D 06 M 15/693, 15/41, 101/32, C 08 J 5/06

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.09.24 Bulletin 24/38.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.

72 Inventeur(s) : CHEVALLEY Marianna, LE CLERC
Christophe et PUCCI Claire.

73 Titulaire(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions.

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

54 Procédé d'encollage d'un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF).

57 L'invention concerne un procédé d'encollage d'un ou
plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate
(PEF), caractérisé en ce qu'il comporte l'étape suivante :-
on procède à une étape de dépôt sur le ou les brins de po-
lyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) par encollage du
ou des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF)
dans un bain comprenant une composition adhésive
aqueuse à base d'au moins d'une part A) une résine phénol-
aldéhyde et d'autre part B) un latex d' élastomère insaturé,
la résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins :- un
composé A1, le composé A1 comprenant au moins une
fonction aldéhyde ; et- un phénol A21.

FR 3 146 688 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'encollage d'un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF)

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des matériaux textiles comprenant un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) et des compositions adhésives ou « colles » destinées à faire adhérer de tels éléments à des matrices élastomériques telles que celles utilisées couramment dans les articles ou produits semi-finis en élastomère ou encore dans le domaine des bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roues pneumatiques ou non pneumatiques.
- [0002] La présente invention est plus particulièrement relative à un procédé d'encollage d'un brin ou de plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF), au matériau textile encollé obtenu par l'encollage des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF), au composite d'élastomère renforcé d'au moins un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés noyés dans une matrice d'élastomère et au produit renforcé comprenant au moins ce composite.
- [0003] On connaît de l'état de la technique un procédé d'encollage de fibres de PET, notamment de WO2021117519, où on applique aux fibres de PET un premier bain à base d'un composé epoxy et d'un diisocyanate et un deuxième bain à base de polyphénol et d'un aldéhyde contenant un noyau aromatique ainsi qu'une phase latex.
- [0004] 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). Généralement il est connu de procéder de façon classique à la pré-adhésion du matériau textile à base de polyester ou de copolyamide aromatique dans un premier bain généralement à base d'époxy et d'isocyanate en solution aqueuse et ensuite l'encollage est effectué dans un deuxième bain avec des compositions adhésives aqueuses classiques par exemple avec de la RFL et une phase latex.
- [0005] Ainsi, les concepteurs d'articles en élastomère, notamment les manufacturiers de pneumatiques, ont pour objectif aujourd'hui de trouver de nouveaux procédés simples permettant de faire adhérer de façon satisfaisante les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate aux matrices d'élastomères sans que ceux-ci ne nécessitent l'utilisation d'une composition adhésive en association avec des produits qui ont un impact négatif sur l'environnement. De plus, il est souhaitable que cette adhésion soit

initialement, c'est-à-dire après refroidissement suite à la cuisson, relativement élevée.

- [0006] Au cours de ses recherches, la Demanderesse a découvert un procédé permettant de répondre aux objectifs ci-dessus.
- [0007] L'invention a donc pour objet un procédé d'encollage d'un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF), comprenant l'étape suivante :
- on procède à une étape de dépôt sur le ou les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) par encollage du ou des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) dans un bain comprenant une composition adhésive aqueuse à base d'au moins d'une part A) une résine phénol-aldéhyde et d'autre part B) un latex d'élastomère insaturé, la résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins :
 - un composé A1, le composé A1 comprenant au moins une fonction aldéhyde ; et
 - un phénol A21.
- [0008] La demanderesse a émis l'hypothèse qu'en remplaçant le polyester par le PEF, la fibre de PEF étant plus polaire que le polyester, elle pourrait être encollée en une seule étape et sans utilisation d'isocyanate et cela tout en conservant un bon niveau d'adhésion à l'initiale.
- [0009] Par encollage du ou des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) dans un bain, on comprend que cet encollage peut être obtenu par trempage, imprégnation, pultrusion ou encore pulvérisation à partir du bain comprenant la composition adhésive.
- [0010] L'invention concerne également un matériau textile encollé obtenu par l'encollage des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) dans lequel les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé tel que décrit ci-dessus.
- [0011] L'invention concerne également un composite d'élastomère renforcé (F) d'au moins un ou plusieurs brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés noyés dans une matrice d'élastomère, dans lequel le ou les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé tel que décrit ci-dessus.
- [0012] L'invention concerne également un produit renforcé comprenant au moins un composite tel que décrit ci-dessus.
- [0013] Tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus 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).
- [0014] Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières

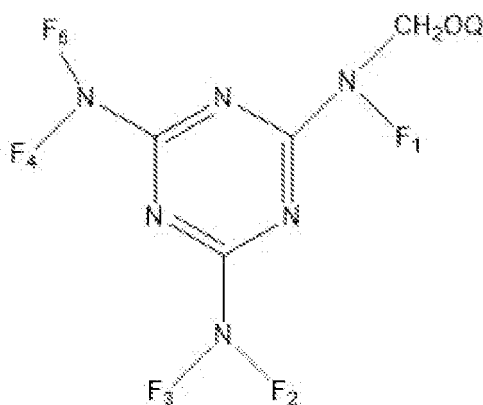
premières renouvelables issues de la biomasse.

- [0015] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.
- [0016] Par composition d'élastomère, on entend une composition comprenant au moins un élastomère (ou indistinctement caoutchouc) et au moins un autre constituant.
- [0017] 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.
- [0018] Par matrice élastomérique, on entend une matrice à comportement élastomérique.
- [0019] Par "position méta l'une par rapport à l'autre", on entendra que les fonctions hydroxyle sont portées par des carbones du noyau aromatique séparés l'un de l'autre par un unique autre carbone du noyau aromatique.
- [0020] Par "en position ortho d'une fonction", on entendra la position occupée par le carbone du noyau aromatique immédiatement adjacent au carbone du noyau aromatique portant la fonction.
- [0021] Par "chaînon" d'un noyau, on entendra un atome constitutif du squelette du noyau. Ainsi, par exemple, un noyau benzénique comprend six chaînons, chaque chaînon étant constitué par un atome de carbone. Dans un autre exemple, un noyau furanique comprend cinq chaînons, quatre chaînons étant chacun constitué par un atome de carbone et le chaînon restant étant constitué par un atome d'oxygène.
- [0022] « CHO » représente la fonction aldéhyde.
- [0023] « CH₂OH » représente la fonction hydroxyméthyle.
- [0024] Par « polyphénol aromatique » on entend un composé aromatique comprenant au moins un noyau benzénique porteur de plus d'une fonction hydroxyle.
- [0025] Par « résine à base de », il faut comprendre que la résine comporte le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette résine tel que cela est défini ci-dessus et que cette résine est uniquement à base des constituants de la résine. Ainsi les constituants de base sont les réactifs destinés à réagir ensemble lors de la condensation finale de la résine et ne sont pas des réactifs destinés à réagir ensemble pour former ces constituants de base.
- [0026] Conformément à l'invention, les constituants de base de la composition adhésive aqueuse comprennent donc au moins un composé A1 et au moins un phénol A21. Dans un mode de réalisation, les constituants de base peuvent comprendre d'autres constituants additionnels différents du composé A1 et du phénol A21. Dans un autre

mode de réalisation, les constituants de base sont constitués d'au moins un composé A1 et d'au moins un phénol A21.

[0027] De préférence, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexa-méthylènetétramine (HMT), l'hexaméthoxyméthylmélamine (H3M), l'hexaéthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, des polymères d'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne de formaldéhyde, l'hexakis(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-triméthyl-N,N',N''-triméthylolmélamine, l'hexaméthylolmélamine, la N-méthylolmélamine, la N,N'-diméthylolmélamine, la N,N',N''-tris(méthoxyméthyl)mélamine, la N,N',N''-tributyl-N,N',N''-triméthylolmélamine. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

[0028] Plus préférentiellement, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène choisi dans le groupe constitué par l'hexaméthylènetétramine, l'hexaéthoxyméthylmélamine, l'hexaméthoxyméthylmélamine, le chlorure de lauryloxyméthylpyridinium, le chlorure d'éthoxyméthylpyridinium, l'hexaméthoxyméthylmélamine de trioxanne et les oxyméthylmélatamines N-substituées répondant à la formule générale:

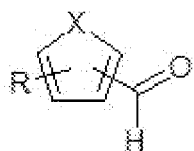


dans laquelle Q représente un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone; F₁, F₂, F₃, F₄ et F₅ sont choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi le groupe constitué par un atome d'hydrogène, par un groupe alkyle contenant de 1 à 8 atomes de carbone, par le groupe -CH₂OQ et leurs produits de condensation. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène décrits dans ce paragraphe.

- [0029] Encore plus préférentiellement, dans le mode de réalisation où les constituants de base comprennent d'autres constituants additionnels, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et/ou dépourvus de donneur de méthylène. Plus avantageusement, ces autres constituants additionnels sont dépourvus de formaldéhyde et dépourvus des donneurs de méthylène.
- [0030] Par dépourvu de formaldéhyde ou dépourvu de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde ou du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés A1 dans les constituants de base est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.
- [0031] Par dépourvu de formaldéhyde et dépourvu de donneur de méthylène, on entend que le taux massique total du formaldéhyde et du ou des donneurs de méthylène appartenant aux groupes décrits ci-dessus en poids total du ou des composés A1 dans les constituants de base est inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5%, plus préférentiellement à 2% et encore plus préférentiellement à 1%.
- [0032] Par brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF), on entend un polyester comprenant des motifs éthylène 2,5-furandicarboxylate et des motifs diéthylène glycol.
- [0033] De préférence, chaque brin de PEF présente un allongement à rupture supérieur à 6%, de préférence au moins égal à 8%.
- [0034] De préférence, chaque brin de PEF présente une ténacité supérieure ou égale à 4 cN/dtex.
- [0035] Préférentiellement, le PEF constituant les filaments du filé selon l'invention présente une température de fusion au moins égale à 215°C. La température de fusion est mesurée par analyse enthalpique différentielle (DCS) à 10°C/min.
- [0036] De manière préférée, le brin de PEF est constitué de filaments de PEF. Par constitué de, on entend que le brin selon l'invention ne comprend, préférentiellement, pas de filaments d'autre nature chimique que des filaments de PEF, et en particulier ne comprend pas de filaments de PET (polyéthylène téréphtalate).
- [0037] **PROCEDE SELON L'INVENTION**
- [0038] **Etape de préparation de la résine phénol-aldéhyde**
- [0039] Conformément à l'invention, les constituants de base de la résine comprennent donc au moins un composé A1 et au moins un phénol A2. Dans un mode de réalisation, les constituants de base peuvent comprendre d'autres constituants additionnels différents du composé A1 et du phénol A2. Dans un autre mode de réalisation, les constituants de base sont constitués d'au moins un composé A1 et d'au moins un phénol A2.
- [0040] Selon l'invention, on prépare la composition adhésive aqueuse de sorte que le diisocyanate bloqué soit à un taux massique de la composition adhésive aqueuse

strictement inférieur ou égal à 0,50%.

- [0041] De préférence, le composé diisocyanate bloqué dans la composition adhésive aqueuse est à un taux massique inférieur strictement à 0,40%, de préférence inférieur ou égal à 0,30%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,20%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,10% et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,05%.
- [0042] Plus préférentiellement, la composition adhésive aqueuse est dépourvue de diisocyanate bloqué.
- [0043] **Composé A1**
- [0044] Un constituant essentiel de la composition adhésive est un composé A1, le composé A1 comprenant au moins une fonction aldéhyde.
- [0045] Conformément à l'invention, la résine est à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) composé A1.
- [0046] Dans un premier mode de réalisation, le composé A1 est le formaldéhyde.
- [0047] Dans un deuxième mode de réalisation, le composé A1 comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.
- [0048] Plus préférentiellement, le composé A1 est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes.
- [0049] Encore plus préférentiellement, le noyau aromatique du composé A1 est porteur de deux fonctions aldéhydes.
- [0050] Dans un mode de réalisation, le noyau aromatique du composé A1 est choisi dans le groupe constitué par un noyau benzénique et un noyau furanique, de préférence le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique.
- [0051] De préférence, le composé A1 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.
- [0052] Dans une variante du deuxième mode de réalisation, le composé A1 est de formule générale (A):



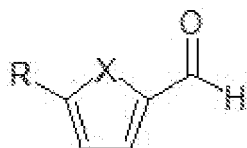
(A)

dans laquelle :

X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO.

[0053] Préférentiellement, le composé A1 est de formule générale (A'):



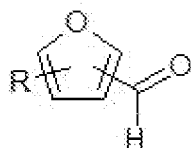
(A')

dans laquelle X représente O.

[0054] Encore plus préférentiellement, R représente -CHO.

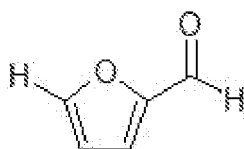
[0055] Selon un mode de réalisation préférentiel, X représente O.

[0056] Dans une variante du composé A1 de formule générale (A), X représente O et R représente -H. Le composé A1 utilisé est alors de formule (Ba):



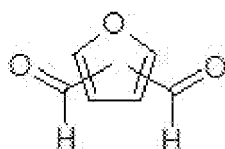
(Ba)

[0057] Dans une variante de l'aldéhyde de formule générale (A'), X représente O et R représente -H. Le composé A1 utilisé est alors le furfuraldéhyde et est de formule (B'a):



(B'a)

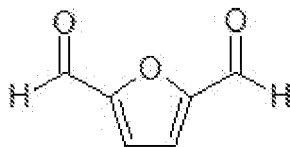
[0058] Dans une autre variante du composé A1 de formule générale (A), X représente O et R représente -CHO. Le composé A1 utilisé est alors de formule (Bb):



(Bb)

[0059] Dans une autre variante du composé A1 de formule générale (A'), X représente O et R représente -CHO. Le composé A1 utilisé est alors le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et

est de formule **(B'b)**:

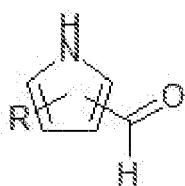


(B'b)

[0060] Dans un autre mode de réalisation, X comprend N.

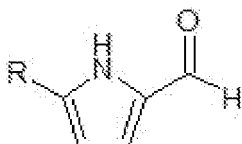
[0061] De préférence, le composé A1 est choisi dans le groupe constitué par le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[0062] Dans une variante du composé A1 de formule générale **(A)**, X représente NH. Le composé A12 utilisé est de formule **(Ca)**:



(Ca)

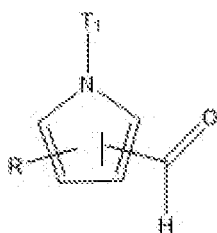
[0063] Dans une variante du composé A1 de formule générale **(A')**, X représente NH. Le composé A12 utilisé est de formule **(C'a)** :



(C'a)

[0064] De préférence, R représente -CHO dans la variante du composé A12 de formule **(C'a)** et le composé A12 obtenu est alors le 2,5-1H-pyrroledicarboxaldéhyde.

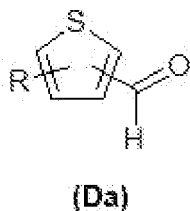
[0065] Dans une autre variante du composé A1 de formule générale **(A)**, X représente NT₁ avec T₁ représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. Le composé A12 utilisé est de formule **(Cb)**:



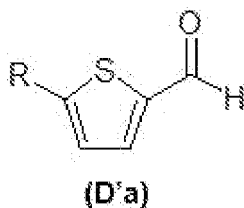
(Cb)

[0066] Dans un autre mode de réalisation, X comprend S.

[0067] Dans une variante du composé A1 de formule générale (A), X représente S. Le composé A12 utilisé est de formule (Da):

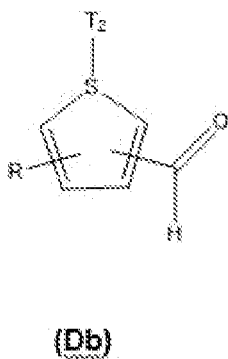


[0068] Dans une variante du composé A1 de formule générale (A'), X représente S. Le composé A12 utilisé est de formule (D'a):

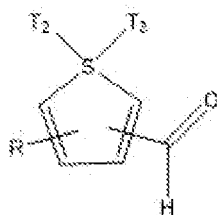


[0069] De préférence, R représente -CHO dans la variante du composé A1 de formule (IV'a) et est alors le 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde.

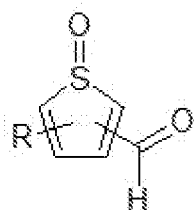
[0070] Dans une autre variante du composé A1 de formule générale (A), X représente ST₂ avec T₂ représentant un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. Le composé A12 utilisé est de formule (Db) :



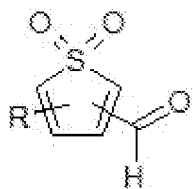
[0071] Dans encore une autre variante du composé A1 de formule générale (A), X représente T₃-S-T₂ avec T₂, T₃ représentant chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle ou cycloalkyle. Le composé A1 utilisé est de formule (Dc):

**(Dc)**

[0072] Dans encore une autre variante du composé A1 de formule générale (A), X représente S=O. Le composé A12 utilisé est de formule **(Dd)** :

**(Dd)**

[0073] Dans encore une autre variante du composé A1 de formule générale (A), X représente O=S=O. Le composé A12 utilisé est de formule **(De)** :

**(De)**

[0074] 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 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 (A')).

[0075] **Phénol A21**

[0076] Conformément à l'invention, la résine est à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) phénol A21.

[0077] Avantagusement, le phénol A21 est choisi parmi :

- un polyphénol aromatique A2 comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par

- rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ;
- un monophénol aromatique A2' comprenant au moins un noyau aromatique à six chaînons portant une unique fonction hydroxyle,
 - les deux positions ortho de la fonction hydroxyle étant non substituées ou
 - au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle étant non substituées ;
 - un mélange de A2 et A2'.
- [0078] Dans un mode de réalisation, le phénol est un polyphénol aromatique A2 comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s). Le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées.
- [0079] Dans un autre mode de réalisation, le phénol est un monophénol aromatique A2' comprenant au moins un noyau aromatique à six chaînons portant une unique fonction hydroxyle. Sur ce monophénol aromatique, les deux positions ortho de la fonction hydroxyle sont non substituées, ou bien au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées.
- [0080] Dans encore un autre mode de réalisation, le phénol est un mélange du polyphénol aromatique A2 et du monophénol aromatique A2' tels que décrits ci-dessus.
- [0081] Conformément à l'invention, le polyphénol aromatique A2 peut être, dans un mode de réalisation, une molécule simple de polyphénol aromatique comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, au moins un de ces noyaux aromatiques, voire chaque noyau aromatique, étant porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées.
- [0082] De façon analogue, le monophénol aromatique A2' peut être, dans un mode de réalisation, une molécule simple de monophénol aromatique comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques à six chaînons, au moins un de ces noyaux aromatiques à six chaînons, voire chaque noyau aromatique à six chaînons, étant porteur d'une unique fonction hydroxyle, les deux positions ortho de la fonction hydroxyle sont non substituées, ou bien, au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées.
- [0083] De telles molécules simples ne comprennent pas de motif répétitif.
- [0084] Conformément à l'invention, le polyphénol aromatique A2 peut être, dans un autre mode de réalisation, une résine pré-condensée à base :
- d'au moins un polyphénol aromatique, comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta

l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ; et

- d'au moins un composé comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique.

[0085] Une telle résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique est conforme à l'invention et comprend, contrairement à la molécule simple décrite ci-dessus, un motif répétitif. En l'espèce, le motif répétitif comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[0086] D'une façon analogue et conformément à l'invention, le monophénol aromatique A2' peut être, dans un autre mode de réalisation, une résine pré-condensée à base :

- d'au moins un monophénol aromatique comprenant au moins un noyau aromatique à six chaînons portant une unique fonction hydroxyle :
 - les deux positions ortho de la fonction hydroxyle sont non substituées, ou
 - au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées;
- d'au moins un composé comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle portées par un noyau aromatique.

[0087] Une telle résine pré-condensée à base de monophénol aromatique est conforme à l'invention et comprend, contrairement à la molécule simple décrite ci-dessus, un motif répétitif. En l'espèce, le motif répétitif comprend au moins un noyau aromatique à six chaînons porteurs d'une unique fonction hydroxyle.

[0088] Dans un autre mode de réalisation, le phénol A21 est un mélange d'un polyphénol aromatique formant une molécule simple et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

[0089] Dans encore un autre mode de réalisation, le phénol A21 est un mélange d'un monophénol aromatique formant une molécule simple et d'une résine pré-condensée à base de monophénol aromatique.

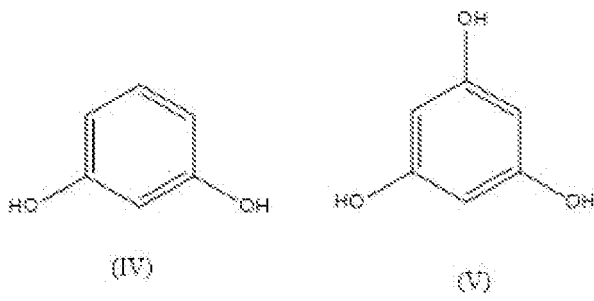
[0090] Dans les modes de réalisation particuliers qui suivent, on décrit le ou les noyaux aromatiques du polyphénol aromatique et/ou du monophénol aromatique. Par souci de clarté, on y décrit le « polyphénol aromatique » et/ou le « monophénol aromatique » sous sa forme de molécule simple. Ce polyphénol aromatique et/ou ce monophénol aromatique pourra ensuite être condensé et définira en partie le motif répétitif. Les caractéristiques de la résine pré-condensée sont décrites plus en détail par la suite.

[0091] Polyphénol aromatique A2

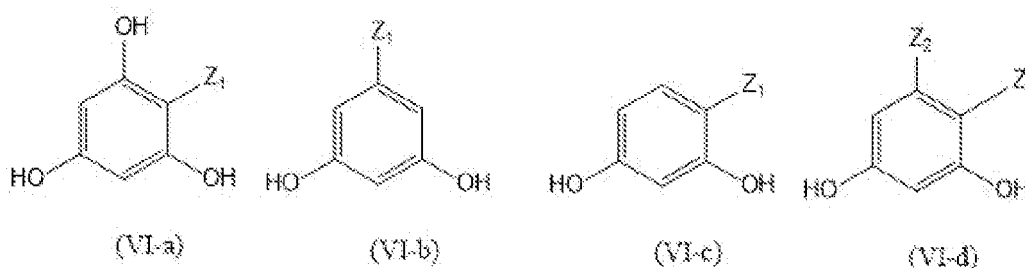
[0092] Dans un mode de réalisation préféré, le noyau aromatique du polyphénol aromatique

est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

- [0093] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction 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.
- [0094] Encore plus préférentiellement, le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est 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.
- [0095] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.
- [0096] Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.
- [0097] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.
- [0098] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.
- [0099] Avantageusement, le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.
- [0100] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, pour rappel de formules développées respectivement (IV) et (V):

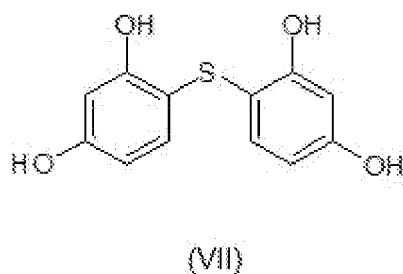


- [0101] A titre d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :

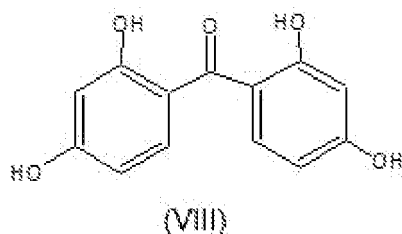


dans lesquelles les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol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

[0102] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide de formule développée suivante (VII) :



[0103] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone de formule développée suivante (VIII) :



[0104] On note que chaque composé VII et VIII est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules VI-c) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[0105] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule VI-b, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées. Dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant plusieurs noyaux aromatiques conformes à la formule VI-b, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0106] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le

2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide , la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, et les mélanges de ces composés.

[0107] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

[0108] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique A2 comprend une résine pré-condensée à base du polyphénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.

[0109] Cette résine pré-condensée est avantageusement à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique tel que défini précédemment, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol , le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide , la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, et leurs mélanges ; et
- d'au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle, et préférentiellement un aldéhyde aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.

[0110] Le composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique avec le composé A1 peut être un composé aromatique tel que défini précédemment ou tout autre aldéhyde. Avantageusement, ledit composé est choisi dans le groupe constitué par un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, le formaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Très avantageusement, lorsque le composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique est un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, ce composé est choisi dans le groupe constitué par le 5-(hydroxyméthyl)-furfural, le 2,5-di(hydroxyméthyle)furane et les mélanges de ces composés.

[0111] Ainsi, dans la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, le motif répétitif répond aux caractéristiques du polyphénol aromatique définies précédemment à l'exception qu'au moins un des atomes de carbone du noyau aromatique, qui était non substitué, est relié à un autre motif.

[0112] Quel que soit le composé autre que le polyphénol aromatique à la base de la résine pré-condensée, cette résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre. En

effet, même dans le cas où la résine pré-condensée est à base d'un polyphénol aromatique tel que décrit précédemment et de formaldéhyde, le formaldéhyde ayant déjà réagi avec le polyphénol aromatique, la résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre susceptible de pouvoir réagir avec un composé A1 conforme à l'invention dans une étape ultérieure.

- [0113] Le polyphénol aromatique A2 peut également comprendre un mélange d'une molécule libre de polyphénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, telle que décrite précédemment. En particulier, le polyphénol aromatique A2 peut également comprendre un mélange de phloroglucinol et d'une résine pré-condensée à base de phloroglucinol.
- [0114] Monophénol aromatique A2'
- [0115] Le monophénol aromatique A2' peut être conforme à deux variantes. Dans une variante, les deux positions ortho de la fonction hydroxyle sont non substituées. Dans une autre variante, au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées.
- [0116] Avantageusement, dans la variante dans laquelle au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées, une unique position ortho est non substituée et la position para de la fonction hydroxyle est non substituée.
- [0117] De préférence, quelle que soit la variante, les deux positions ortho de la fonction 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.
- [0118] Encore plus préférentiellement, le reste du noyau aromatique est 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.
- [0119] Dans un mode de réalisation, le monophénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques à six chaînons, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'une unique fonction hydroxyle et, pour au moins une des fonctions hydroxyle, les deux positions ortho de la fonction hydroxyle sont non substituées, ou au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle sont non substituées.
- [0120] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique à six chaînons sont non substituées.
- [0121] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique à six chaînons sont non substituées.
- [0122] Encore plus préférentiellement, le reste de chacun des noyaux aromatiques est non substitué. On entend par là que les autres atomes de carbone du reste de chaque noyau aromatique (ceux autres que les atomes de carbone porteurs des fonctions hydroxyle ou

porteurs du groupe liant entre eux les noyaux aromatiques) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

- [0123] Avantageusement, le ou chaque noyau aromatique du monophénol aromatique est un noyau benzénique.
- [0124] De préférence, le monophénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le phénol, l'ortho crésol, le méta crésol, le para crésol, l'ortho chlorophénol, le méta chlorophénol, le para chlorophénol, l'acide 2-hydroxybenzoïque, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque le 4-vinylphénol, le 4-éthylphénol, le 4-isopropylphénol, le 4-isobutylphénol, l'acide paracoumarique et les mélanges de ces composés.
- [0125] Dans un mode de réalisation, le monophénol aromatique A2' comprend une résine pré-condensée à base du monophénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.
- [0126] Cette résine pré-condensée est avantageusement à base :
- d'au moins un monophénol aromatique tel que défini précédemment, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le phénol, l'ortho crésol, le méta crésol, le para crésol, l'ortho chlorophénol, le méta chlorophénol, le para chlorophénol, l'acide 2-hydroxybenzoïque, l'acide 3-hydroxybenzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque le 4-vinylphénol, le 4-éthylphénol, le 4-isopropylphénol, le 4-isobutylphénol, l'acide paracoumarique et les mélanges de ces composés ; et
 - d'au moins un composé susceptible de réagir avec le monophénol aromatique comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé susceptible de réagir avec le monophénol aromatique comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle, et préférentiellement un aldéhyde aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.
- [0127] Le composé susceptible de réagir avec le monophénol aromatique peut être un composé A1 tel que défini précédemment ou tout autre aldéhyde. Avantageusement, ledit composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, le formaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Très avantageusement, lorsque le composé est un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou

une fonction hydroxyméthyle, ce composé est choisi dans le groupe constitué par le 5-(hydroxyméthyl)-furfural, le 2,5-di(hydroxyméthyle)furane et les mélanges de ces composés.

- [0128] Ainsi, dans la résine pré-condensée à base de monophénol aromatique, le motif répétitif répond aux caractéristiques du monophénol aromatique définies précédemment à l'exception qu'au moins un des atomes de carbone du noyau aromatique à six chaînons, qui était non substitué, est relié à un autre motif.
- [0129] Quel que soit le composé autre que le monophénol aromatique à la base de la résine pré-condensée, cette résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre. En effet, même dans le cas où la résine pré-condensée est à base d'un monophénol aromatique tel que décrit précédemment et de formaldéhyde, le formaldéhyde ayant déjà réagi avec le monophénol aromatique, la résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre susceptible de pouvoir réagir avec un composé A1 conforme à l'invention dans une étape ultérieure.
- [0130] Le monophénol aromatique A2' peut également comprendre un mélange d'une molécule libre de monophénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de monophénol aromatique, telle que décrite précédemment. En particulier, le monophénol aromatique A2' peut également comprendre un mélange de phénol et d'une résine pré-condensée à base de phénol.
- [0131] Mélange de polyphénol aromatique A2 et de monophénol aromatique A2'
- [0132] Le phénol A21 peut également comprendre un mélange d'un polyphénol aromatique A2 et d'un monophénol aromatique A2', tel que décrit précédemment.
- [0133] De préférence, le phénol A21 comprend un mélange de polyphénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.
- [0134] **Mélange avec la phase latex pour obtenir la composition adhésive aqueuse**
- [0135] La composition adhésive comprend également un latex d'élastomère, de préférence insaturé. Un tel latex d'élastomère permet d'assurer une interface physique élastomérique lorsque la composition adhésive est utilisée pour le revêtement d'éléments destinés à être noyés dans une matrice d'élastomère. Lorsque le latex d'élastomère est insaturé, il assure également une interface chimique grâce aux insaturations susceptibles de former des ponts avec le système de réticulation de la matrice d'élastomère.
- [0136] On rappelle qu'un latex est une dispersion stable de microparticules d'élastomère(s) en suspension dans une solution généralement aqueuse. Un latex d'élastomère est donc une composition dans un état liquide comprenant un solvant liquide, généralement de l'eau, et au moins un élastomère ou un caoutchouc dispersé dans le solvant liquide de façon à former une suspension. Ainsi, le latex n'est pas une composition de caoutchouc qui comprend une matrice d'élastomère ou de caoutchouc dans laquelle est dispersé au

moins un autre composant. Une composition de caoutchouc est dans un état plastique à l'état cru (non-réticulé) et dans un état élastique à l'état cuit (réticulé) mais en aucun cas dans un état liquide comme l'est un latex.

[0137] 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 de l'état de l'art.

[0138] 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.

[0139] 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.

[0140] **MATERIAU SELON L'INVENTION**

[0141] L'invention concerne également un matériau textile encollé obtenu par l'encollage des brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) dans lequel les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé tel que décrit précédemment.

[0142] Avantagusement, le matériau textile est obtenu après séchage d'un matériau textile encollé tel que décrit ci-dessus.

[0143] De préférence, le matériau textile est choisi dans le groupe constitué par les films, les monofilaments, les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels mono filaments ou fibres, et les mélanges de tels matériaux.

[0144] Avantagusement, l'assemblage peut se faire avant ou après l'étape d'encollage décrite ci-dessus.

[0145] De préférence, l'assemblage se fait par retordage, cablage, tissage, tricotage, tressage, ou encore non tissé.

[0146] **COMPOSITE SELON L'INVENTION**

[0147] L'invention concerne également un composite d'élastomère renforcé d'au moins un ou plusieurs brins polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés noyés dans une matrice d'élastomère, dans lequel le ou les brins de polyethylene-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé tel que décrit précédemment.

[0148] De préférence, la composition d'élastomère comprend un élastomère diénique. Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux

doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

- [0149] Les compositions d'élastomère peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.
- [0150] Dans un premier mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation pneumatique, la composition d'élastomère comprend un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères de butadiène, les différents copolymères d'isoprène, et les mélanges de ces élastomères.
- [0151] De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), que ces derniers soient préparés par polymérisation en émulsion (ESBR) comme en solution (SSBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
- [0152] Dans un deuxième mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation courroie, la composition d'élastomère comprend un élastomère choisi dans le groupe constitué par un élastomère de type éthylène alpha oléfine, un élastomère polychloroprène et les mélanges de ces élastomères, un ou plusieurs autres élastomères. La composition d'élastomère peut également comprendre un ou plusieurs autres composants.
- [0153] Avantagusement, l'élastomère de type éthylène alpha oléfine est choisi dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène-propylène (EPM), les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) et les mélanges de ces copolymères.
- [0154] De préférence, la composition d'élastomère comprend une charge renforçante.
- [0155] Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition d'élastomère utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.
- [0156] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).
- [0157] Dans le cas d'une utilisation de noirs de carbone avec un élastomère isoprénique, les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique

sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

- [0158] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.
- [0159] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendue dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse)), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition d'élastomère, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.
- [0160] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micro-perles, de granules, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.
- [0161] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0162] Enfin, l'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyle, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

- [0163] De préférence, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 5 à 120 pce, plus préférentiellement de 5 à 100 pce et encore plus préférentiellement de 5 à 90 pce.
- [0164] Le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire. Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents. Le noir de carbone peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice.
- [0165] Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition de caoutchouc, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce, préférentiellement de 0 à 50 pce, en particulier également de 5 à 70 pce, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 50 pce, particulièrement de 5 à 40 pce.
- [0166] De préférence, la composition d'élastomère comprend des additifs divers.
- [0167] Les compositions de caoutchouc peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue ou bien encore des promoteurs d'adhésion.
- [0168] De préférence, la composition d'élastomère comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation.
- [0169] Dans le premier mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation pneumatique, la composition d'élastomère comprend un système de vulcanisation.
- [0170] Le système de vulcanisation, comprend un agent donneur de soufre, par exemple du soufre.
- [0171] De préférence, le système de vulcanisation comprend des activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.
- [0172] De préférence, le système de vulcanisation comprend un accélérateur de vulcanisation et/ou un retardateur de vulcanisation.
- [0173] Avantageusement, le composite est tel que la matrice d'élastomère est à base d'une composition d'élastomère comprenant un système de réticulation comprenant un taux de soufre moléculaire allant de 1 à 5 pce. Par soufre moléculaire, on entend du soufre issu d'un composé S_n avec $n > 2$.
- [0174] Très avantageusement, le taux de soufre moléculaire du système de réticulation de la composition d'élastomère est inférieur ou égal à 4 pce, de préférence à 3 pce et plus préférentiellement à 2,5 pce. En plus de réduire encore davantage la compétition entre

l'adhésion par la composition adhésive et l'adhésion par les dendrites de sulfure de cuivre et de zinc, on améliore la durée de stockage de la composition d'élastomère à température ambiante en évitant les risques de pré-vulcanisation qui surviendraient si on utilisait un taux de soufre plus élevé.

- [0175] Très avantageusement, le taux de soufre moléculaire du système de réticulation de la composition d'élastomère est supérieur ou égal à 1,5 pce, de préférence à 2 pce.
- [0176] Le taux de soufre est mesuré par analyse élémentaire, à l'aide du micro-analyseur Thermo Scientific Flash 2000. L'analyse comprend une étape de combustion de l'échantillon puis une étape de séparation des composés formés. Environ 1 mg d'échantillon est introduit dans le micro-analyseur, où il subit une combustion flash de 1000°C sous oxygène. Les gaz formés sont alors oxydés grâce à l'oxygène en excès et à un catalyseur d'anhydride tungstique. Une étape de réduction par passage sur du cuivre permet ensuite de piéger l'oxygène en excès, et de réduire les oxydes d'azote en N₂ ainsi que les sulfites en dioxyde de soufre SO₂. L'eau est piégée et les composés N₂, CO₂, SO₂ formés sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique puis détectés par un catharomètre. La quantification du soufre total est réalisée par mesure de l'aire du pic de SO₂, après calibration avec des standards.
- [0177] L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 15 pce. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 et 12 pce.
- [0178] Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc.
- [0179] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazole ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurame, et de type dithiocarbamate de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.
- [0180] Dans le deuxième mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation

courroie, le système de réticulation est sensiblement dépourvu de soufre, et comprend avantageusement un peroxyde, de préférence un peroxyde organique. Avantageusement, le taux de peroxyde va de 0,5 à 8 pce. Avantageusement, le système de réticulation comprend un agent de co-réticulation, de préférence du soufre ou du triallylcyanurate. Avantageusement, le taux de l'agent de co-réticulation va de 0,5 à 5 pce.

[0181] **PRODUIT RENFORCE SELON L'INVENTION**

[0182] L'invention concerne également un produit renforcé comprenant au moins un composite tel que décrit précédemment.

[0183] De préférence, le produit renforcé est choisi parmi les bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roues pneumatiques ou non pneumatiques.

[0184] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins dans lesquels :

- la [Fig.1] est un schéma d'un pneumatique selon l'invention; et
- la [Fig.2] est une représentation schématique du procédé d'encollage d'un ou plusieurs brin de PEF comprenant des étapes d'un procédé selon l'invention.

[0185] La [Fig.1] 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.

[0186] 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).

[0187] Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique essentielle qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou l'armature de carcasse 7 comporte le composite d'élastomère selon l'invention. Le pneumatique a pour caractéristique préférentielle qu'au moins sa ceinture et/ou son armature de carcasse comporte un stratifié multicouches selon l'invention, constitué d'au moins un renfort multi-composite selon

l'invention disposé entre et au contact de deux couches de composition de caoutchouc diène. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ce composite de l'invention peut être utilisé sous la forme de tronçons parallèles disposés sous la bande de roulement, comme décrit dans le brevet EP 1 167 080. Selon un autre exemple de réalisation possible de l'invention, c'est la zone bourrelet qui peut être renforcée d'un tel composite ; ce sont par exemple les tringles qui pourraient être constituées, en tout ou partie, d'un composite selon l'invention.

- [0188] La courroie selon l'invention a par exemple pour caractéristique essentielle qu'elle comporte un composite d'élastomère selon l'invention.
- [0189] Bien entendu, l'invention concerne les objets précédemment décrits, à savoir le composite d'élastomère tel que le pneumatique ou la courroie le comportant, tant à l'état cru (avant réticulation) qu'à l'état cuit (après réticulation).
- [0190] On a représenté sur la [Fig.2] un mode de réalisation d'une installation d'encollage d'un ou plusieurs brins de PEF selon l'invention, désignée par la référence générale 30.
- [0191] L'installation de fabrication 30 est apte à fabriquer un ou plusieurs brins de PEF encollés.
- [0192] L'installation 30 comprend, dans le sens du défilement du ou des brins de PEF dans l'installation 30, d'amont en aval, des moyens 34 de stockage amont des brins de PEF un bain 36 constitué d'une composition adhésive aqueuse de dépôt de cette composition adhésive sur les brins de PEF, un dispositif de traitement thermique 38 des brins de PEF encollés et des moyens 40 de stockage aval du PEF encollé traité thermiquement.
- [0193] Les moyens amont 34 et aval 40 de stockage comprennent chacun une bobine de stockage des brins de PEF permettant respectivement de dérouler et d'enrouler les brins de PEF.
- [0194] Nous allons maintenant décrire un exemple de procédé d'encollage d'un ou plusieurs brins de PEF.
- [0195] On procède à une étape de dépôt de la composition adhésive aqueuse comprenant de l'eau, un mélange de latex d'élastomères insaturés et une résine à base de phloroglucinol et de 1,4-benzènedicarboxaldéhyde. Les proportions de ces différents constituants sont décrites ci-dessous.
- [0196] Pour ce faire, on met en contact plusieurs brins de PEF avec la composition adhésive. Pour cela, on déroule en continu le brin de PEF de la bobine de stockage des moyens de stockage 34 et on fait défiler les brins de PEF dans le bain comprenant la composition adhésive aqueuse et ils passent dans un dispositif de séchage et de traitement thermique par exemple par passage dans un ou plusieurs four ou tunnel chauffant (par exemple pendant 1m30s à 2min à des températures comprises entre 170°C et 185°C) et ils subissent un traitement thermique (par exemple pendant 30 s à 220°C).

[0197] **TESTS COMPARATIFS**

[0198] Test d'adhésion

[0199] On a testé différents brins de PEF et PET encollés témoins T, T1, T2 et C1 et des brins de PEF encollés R1 et R2 selon l'invention au moyen d'un test visant à mesurer la force d'arrachage de ces brins de PET et de PEF encollés et noyés dans une matrice élastomérique.

[0200] Les brins de PEF ont été encollés avec chacun des protocoles décrits ci-après dans le tableau 1 ci-dessous, puis séchés dans un four de séchage à 170°C pendant 20s. Puis la composition adhésive a été réticulée par passage des brins de PEF dans un four de traitement à 175°C pendant 2 minutes. Puis l'ensemble a été solidarisé par cuisson à une composition de caoutchouc, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites comme décrit ci-après.

[0201] Les brins de PET et de PEF témoins ont subi ou non au préalable une étape de pré-adhésion dans un premier bain à base d'une résine époxy et d'un diisocyanate bloqué en solution aqueuse, par exemple à base de polyglycérol polyglycidyl éther et de 4,4'-diisocyanate de

N,N'-(methylenedi-p-phenylene)bis[hexahydro-2-oxo-1H-azepine-1-carboxamide].

Les ingrédients sont introduits dans l'eau sous agitation, par exemple dans l'ordre suivant : 1,5 pourcent en poids de polyglycérol polyglycidyl éther (par exemple « Denacol EX-512 » de Nagase Chemicals), 0,02% d'actétate de zinc, 0,08% d'agent anti-mousse, 15,15% d'une solution à 20% de 4,4'-diisocyanate de

N,N'-(methylenedi-p-phenylene)bis[hexahydro-2-oxo-1H-azepine-1-carboxamide] et 83,6% en poids d'eau.

[0202] Pour ce faire, on met en contact plusieurs brins de PET et PEF témoin avec le premier bain.

[0203] Puis, les brins de PET, PEF témoin sont séchés par exemple par passage dans un four ou tunnel chauffant haute fréquence (par exemple pendant 20 s à 170°C) et ils subissent un traitement thermique (par exemple pendant 30 s à 210°C). Pour les brins de PET et de PEF témoin, il y a de nouveau une opération de séchage et de traitement thermique après passage dans un 2^{ème} bain.

[0204] Ensuite, on procède à une étape de dépôt de la composition adhésive aqueuse comprenant de l'eau, un mélange de latex d'élastomères insaturés et une résine à base de RFL avec ou sans diisocyanate ou de phloroglucinol et de 1,4-benzènedicarboxaldéhyde. Les proportions de ces différents constituants sont décrites ci-dessous.

[0205] La qualité de la liaison entre la composition de caoutchouc et les brins de PEF est ensuite déterminée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire des tronçons de brins de PEF, de la composition de caoutchouc vulcanisée. Cette com-

position de caoutchouc est une composition conventionnelle utilisable pour le calandrage de nappes d'armature de carcasse de pneumatique, ces nappes comprenant des brins de PEF noyés dans une matrice élastomérique à base de caoutchouc, de noir de carbone et des additifs usuels.

- [0206] Plus précisément, le vulcanisat est un bloc d'une composition élastomérique constitué de deux plaques de dimensions 200 mm par 4,5 mm et d'épaisseur 14 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 brins de PEF (ici 12 tronçons au total) sont emprisonnés entre les deux plaques de la composition élastomérique 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 brins de PEF 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.
- [0207] A l'issue de la cuisson, l'éprouvette ainsi constituée du bloc vulcanisé et des 15 tronçons de brins de PEF 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 donnée (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et 20°C).
- [0208] On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage (notée F_{max0}) pour arracher les brins de PEF de l'éprouvette. Pour la force d'arrachage (F_{max0}), on a fixé une valeur d'adhésion à 100 pour le témoin T qui représente le procédé d'encollage classique des renforts PET tel que décrit dans la demande WO2021117519.
- [0209] Les résultats des tests d'adhésion effectués sur les brins de PEF encollés sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.
- [0210] Les valeurs des différents composés sont en % en masse d'extrait sec pour une formule en base 100 pour les premier et deuxième bain.

[0211] [Tableaux1]

	T	T1	T2	C1	R2	R3
Nature du brin / Titre/ tours par mètre	PET / 23 Tex x5 /2 280/280	PET / 23 Tex x5 /2 280/280	PET / 23 Tex x5 /2 280/280	PEF / 23 Tex x5 /2 280/280	PEF / 23 Tex x5 /2 280/280	PEF / 23 Tex x5 /2 280/280
1^{er} Bain						
Epoxy(1)	1,15	-	-	1,15	-	-
Diisocyanate bloqué (2)	15,15	-	-	15,15	-	-
Acétate de Zinc	0,02	-	-	0,02	-	-
Soude	-	-	-	-	-	-
Eau	83,68	-	-	83,68	-	-
2^{ème} Bain						
1,4-benzènedicarboxaldéhyde (3)	-	-	0.82	-	-	0.82
Formaldéhyde (4)	2.16	2.16	-	2.16	2.16	-
Phloroglucinol (5)	-	-	1.54	-	-	1.54
Résorcinol (6)	2.61	2.61	-	2.61	2.61	-
Soude	0.09	0.09	0.21	0.09	0.09	0.21
Diisocyanate bloqué (2)	9,31	9.31	-	9.31	9.31	-
Ammoniaque (10)	2,32	2.32	2.26	2.32	2.32	2.26
Latex d'elastomère :	7.71	7.71	9.97	7.71	7.71	9.97
NR (7)	5.78	5.78	7.48	5.78	5.78	7.48
SBR (8)	20.69	20.69	14.59	20.69	20.69	14.59
VP- SBR (9)						
Eau	49.28	49.28	63.14	49.28	49.28	63.14
Test d'adhésion						
Fmax0	100	53	37	72	75	71

1. polyglycérol polyglycidyl éther(EX512 fourni par Nagase) ;
2. DiNCO 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène ([Grilbond IL-6 50% fourni par EMS]) ;
3. 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%) ;
4. Formaldéhyde (de la société Caldic ; dilué à 36%) ;
5. Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
6. Resorcinol (Sumitomo CHIBA) ;
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%>)

[0212] On constate que le niveau d'adhésion pour le PEF reste élevé quel que soit le 1^{er} bain utilisé (C1), et même sans 1^{er} bain (R2 et R3).

[0213] On constate que les PEF selon l'invention R2 et R3 possèdent une force à rupture Fmax0 équivalente au témoin C1 utilisant ou non des diisocyanates bloqués dans le premier et deuxième bain, pour assurer une adhésion satisfaisante et compatible avec une utilisation en produit renforcé.

[0214] Pour le PET, on constate que si on enlève le premier bain, la force à rupture Fmax0 diminue fortement et que le premier bain avec le diisocyanate bloqué est essentiel pour conserver un bon niveau d'adhésion à l'initiale.

[0215] Le procédé selon l'invention permet donc de faire adhérer de façon équivalente le PEF selon l'invention aux matrices d'élastomères sans que ceux-ci ne nécessitent l'utilisation d'une composition adhésive en association avec des produits qui ont un impact négatif sur l'environnement. De plus, l'adhésion de ce PEF dans la matrice élastomérique reste à un niveau satisfaisant par rapport au PET classiquement utilisé.

[0216] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation précédemment décrits.

Revendications

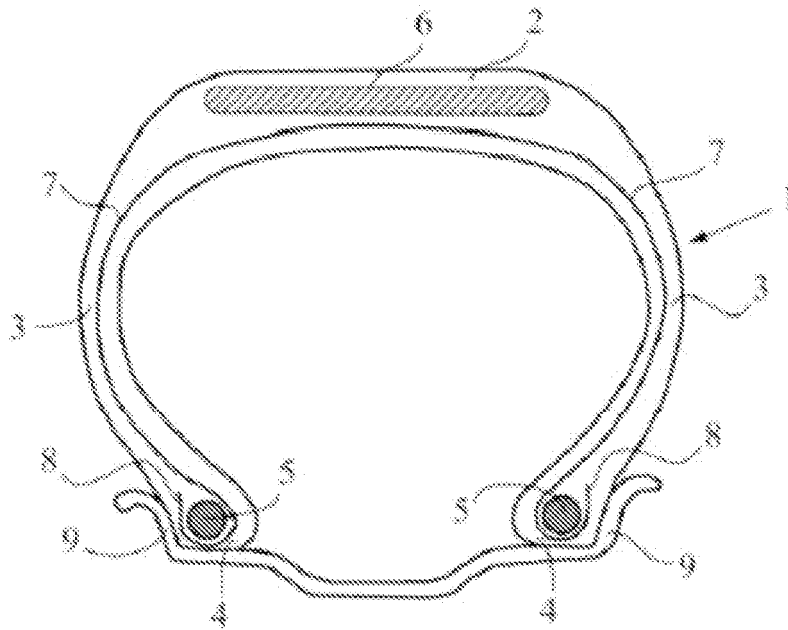
- [Revendication 1] Procédé d'encollage d'un ou plusieurs brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF), caractérisé en ce qu'il comporte l'étape suivante :
- on procède à une étape de dépôt sur le ou les brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) par encollage du ou des brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) dans un bain comprenant une composition adhésive aqueuse à base d'au moins d'une part A) une résine phénol-aldéhyde et d'autre part B) un latex d'élastomère insaturé, la résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins :
 - un composé A1, le composé A1 comprenant au moins une fonction aldéhyde ; et
 - un phénol A21.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la composition adhésive aqueuse comprend un composé diisocyanate bloqué à un taux massique inférieur strictement à 0,50% par rapport à la composition adhésive.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé diisocyanate bloqué dans la composition adhésive est à un taux massique inférieur strictement à 0,40%, de préférence inférieur ou égal à 0,30%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,20%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,10% et encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,05%.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé A1 est le formaldéhyde.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le composé A1 comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé A1 est porteur d'au moins deux fonctions aldéhyde.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composé A1 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.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédente dans lequel le phénol A21 est choisi parmi :

- un polyphénol aromatique A2 comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ;
- un monophénol aromatique A2' comprenant au moins un noyau aromatique à six chaînons portant une unique fonction hydroxyle, avec :
 - les deux positions ortho de la fonction hydroxyle étant non substituées ou ;
 - au moins une position ortho et la position para de la fonction hydroxyle étant non substituées ;
- un mélange de A2 et A2'.

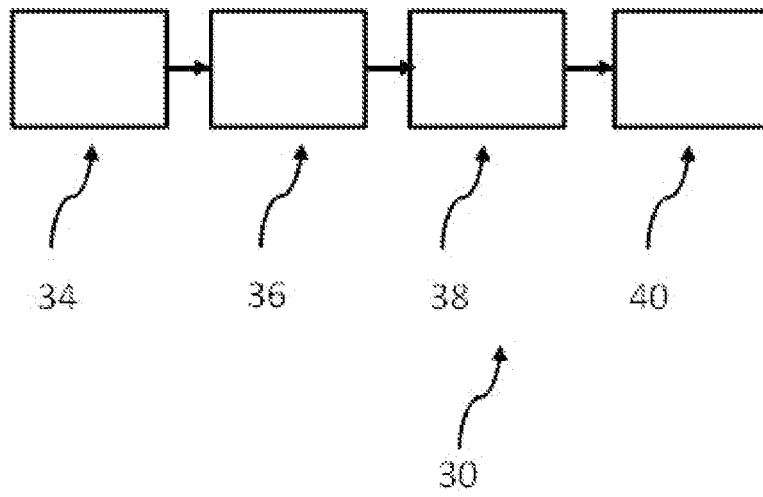
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le polyphénol aromatique A2 est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone et les mélanges de ces composés et de préférence est le phloroglucinol.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel 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.
- [Revendication 11] Matériau textile encollé obtenu par l'encollage des brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) **caractérisé en ce que** les brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 12] Matériau textile selon la revendication précédente, choisi dans le groupe constitué par les films, les monofilaments, les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels mono filaments ou fibres, et les mélanges de tels matériaux.
- [Revendication 13] Composite d'élastomère renforcé (F) d'au moins un ou plusieurs brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés noyés dans une matrice d'élastomère, **caractérisé en ce que** le ou les brins de polyéthylène-2,5-furandicarboxylate (PEF) encollés sont obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- [Revendication 14] Produit renforcé comprenant au moins un composite (F) selon la revendication précédente.
- [Revendication 15] Produit renforcé selon la revendication précédente choisi parmi les

bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roues pneumatiques ou non pneumatiques.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 918265
FR 2302323

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		
X	WO 2017/168107 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 5 octobre 2017 (2017-10-05) * alinéa [0208] * * exemples C1-C3 * * revendications 1, 12, 14, 18, 27, 30, 33, 34 * -----	1-3, 5-15	C08J 5/06 C09J 107/02 C09J 109/10 C09J 161/06 D06M 15/41 D06M 15/693 D06M 101/32
X	US 2018/339553 A1 (IKEDA YUJI [JP] ET AL) 29 novembre 2018 (2018-11-29) * alinéas [0083], [0104] * * exemples 1-6 * * revendications 1, 8 * -----	1-4, 8-15	
X	KR 2022 0168279 A (HANKOOK TIRE & TECH CO LTD [KR]) 23 décembre 2022 (2022-12-23) * abrégé * * exemple 3 * -----	1-4, 8, 9, 11-15	
X	US 2015/174961 A1 (KRAMER THOMAS [DE] ET AL) 25 juin 2015 (2015-06-25) * alinéa [0052] * * revendications 1, 8 * -----	1-4, 8, 9, 11-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J B60C D06M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 octobre 2023		Vandoolaeghe, P	
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 2302323 FA 918265**

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 **10-10-2023**
 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
WO 2017168107 A1	05-10-2017	CN	109071743 A	21-12-2018
		EP	3436492 A1	06-02-2019
		FR	3049610 A1	06-10-2017
		JP	6903685 B2	21-07-2021
		JP	2019518087 A	27-06-2019
		US	2019119535 A1	25-04-2019
		WO	2017168107 A1	05-10-2017

US 2018339553 A1	29-11-2018	CN	107949667 A	20-04-2018
		EP	3348680 A1	18-07-2018
		JP	6659007 B2	04-03-2020
		JP	2017053058 A	16-03-2017
		US	2018339553 A1	29-11-2018
		WO	2017043083 A1	16-03-2017

KR 20220168279 A	23-12-2022	AUCUN		

US 2015174961 A1	25-06-2015	BR	112015005353 A2	04-07-2017
		CN	104619899 A	13-05-2015
		DE	102012108523 A1	28-05-2014
		EP	2895648 A1	22-07-2015
		ES	2590530 T3	22-11-2016
		RU	2015113281 A	10-11-2016
		US	2015174961 A1	25-06-2015
		WO	2014040804 A1	20-03-2014
