



(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/17 (2006.01) **C08L 21/00** (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01) **C08K 5/5317** (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/077409

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2013 (19.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262747 24 décembre 2012 (24.12.2012) FR

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

(72) Inventeurs : **BELIN, Lionel**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). **BALORIN, Marine**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex

9 (FR). **TADJOA, Odile**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Place des Carmes-Déchaux - DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

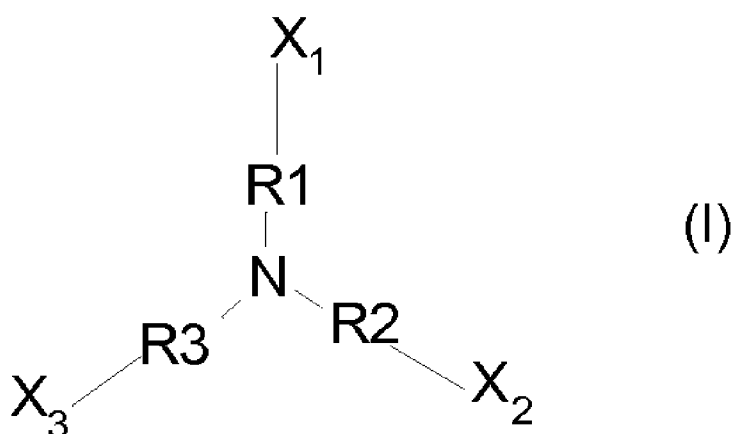
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP,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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A CORROSION INHIBITOR

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN INHIBITEUR DE CORROSION



(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition comprising a compound having formula (I) or a salt of this compound, in which: each group R1, R2, R3 represents, independently of each other, an alkylene, arylene, arylalkylene, alkylarylene or cycloalkylene group; each group X1, X2 represents, independently of each other, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') or -PO(OR)(OR') with R, R' representing, independently of each other, hydrogen or an alkyl group; and X3 comprises at least one -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') or -PO(OR)(OR') group with R, R' representing, independently of each other, hydrogen or an alkyl group.

(57) Abrégé : La composition de caoutchouc comprend un composé de formule (I) ou un sel de ce composé dans laquelle chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène, arylène,

[Suite sur la page suivante]



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, **Publiée :**

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).

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

arylalkylène, alkylarylène ou cycloalkylène; chaque groupe X1, X2 représente, indépendamment l'un de l'autre, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl; et X3 comprend au moins un groupe -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl.

Composition de caoutchouc comprenant un inhibiteur de corrosion

[001] L'invention concerne les compositions utilisables notamment pour la fabrication de produits semi-finis et de pneumatiques ainsi que leur utilisation.

[002] On connaît de l'état de la technique une composition pour pneumatique comprenant du caoutchouc naturel en tant qu'élastomère diénique, du noir de carbone et/ou de la silice en tant que charge renforçante, un système de vulcanisation comprenant du soufre et divers additifs comprenant notamment des inhibiteurs de corrosion.

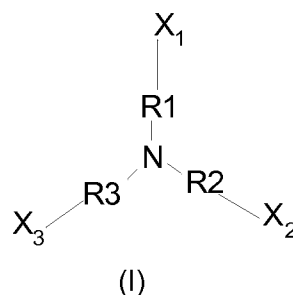
[003] La composition est utilisée pour la fabrication de produits semi-finis comprenant des éléments de renfort métalliques, par exemple des câbles métalliques, noyés dans la composition de caoutchouc. Lors de l'utilisation du pneumatique, des agents corrosifs, par exemple de l'eau, peuvent pénétrer au contact des éléments de renfort métalliques et les corroder, dégradant ainsi rapidement leurs propriétés mécaniques et d'adhésion à la composition de caoutchouc.

[004] L'inhibiteur de corrosion permet, d'une part, de prévenir l'action des agents corrosifs grâce à la formation d'un film protecteur autour de l'élément de renfort métallique et, d'autre part, par adsorption sur l'élément de renfort métallique, de ralentir voire de stopper l'action corrosive des agents corrosifs sur l'élément de renfort métallique.

[005] On connaît du document JP05177772 une composition comprenant un dérivé de la famille des triazines en tant qu'inhibiteur de corrosion. Toutefois, un tel composé est relativement cher. De plus, on souhaite autant que possible limiter la quantité à employer de composés pouvant avoir un impact environnemental.

[006] L'invention a pour but un inhibiteur de corrosion efficace et environnementalement neutre.

[007] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc comprenant un composé de formule (I) ou un sel de ce composé :



dans laquelle

- chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène ou cycloalkylène,

- chaque groupe X1, X2 représente, indépendamment l'un de l'autre, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, et
- X3 comprend au moins un groupe -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl.

[008] La composition selon l'invention permet de réduire voire de supprimer le risque de corrosion de l'élément de renfort métallique.

[009] D'une part, les composés selon l'invention captent les agents corrosifs avant qu'ils n'atteignent l'élément de renfort métallique.

[010] D'autre part, la composition permet également de limiter l'action corrosive des agents corrosifs sur les éléments de renforts métalliques. En effet, on suppose que les composés selon l'invention sont transportés par l'agent corrosif, par exemple l'eau, et migrent à travers la composition jusqu'à l'élément de renfort métallique où ils s'adsorbent sur une surface externe de l'élément de renfort et bloquent l'action des agents corrosifs.

[011] En outre, les composés selon l'invention sont relativement neutres à l'égard de l'environnement.

[012] Dans un mode de réalisation préférentiel, l'élément de renfort métallique est revêtu d'une couche de cuivre ou de laiton ce qui, entre autres, permet d'améliorer l'adhésion du caoutchouc à l'élément de renfort métallique par sulfuration de cette couche lors de la cuisson. Les composés selon l'invention n'inhibent pas cette sulfuration et donc ne nuisent pas à l'adhésion entre l'élément de renfort métallique et la composition de caoutchouc.

[013] La composition peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

[014] Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant.

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

[016] Dans un mode de réalisation, X3 représente -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl.

[017] Dans un autre mode de réalisation, R1=R2. Préférentiellement, R1 et R2 représentent un groupe alkylène, de préférence méthylène.

[018] Selon encore un autre mode de réalisation, $R_1=R_2=R_3$. Préférentiellement, R_1 , R_2 et R_3 représentent un groupe alkylène, de préférence méthylène.

[019] Dans un mode de réalisation, $X_1=X_2$. Préférentiellement, X_1 et X_2 représentent un groupe $-PO(OR)(OR')$ avec R , R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, de préférence $-PO_3H$.

[020] Dans un autre mode de réalisation, X_3 comprend au moins un groupe $-COOH$. De préférence, X_3 représente $-COOH$.

[021] Avantageusement, le composé de formule (I) est la N,N-bis(phosphonométhyl)glycine.

[022] D'autres composés de formule (I) ou sels de ces composés peuvent être utilisés, par exemple l'éthylènediamine tétra(méthylène acide phosphonique) (en abrégé « EDTMP ») ou bien la diéthylènetriamine penta(méthylène acide phosphonique) (en abrégé « DTPMP »).

[023] De préférence, la composition comprend au moins 0,1 pce borne incluse du composé de formule (I) et/ou sels de ce composé.

[024] De préférence, la composition comprend au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,7 pce borne incluse du composé de formule (I) et/ou sel de ce composé.

[025] De préférence, la composition comprend un élastomère diénique.

[026] 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).

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

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

[029] De préférence, la composition comprend une charge renforçante.

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

[031] 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).

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

[033] 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.

[034] 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 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface

spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[035] Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

[036] 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 hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

[037] 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 bornes incluses, plus préférentiellement de 5 à 70 pce bornes incluses et plus préférentiellement également de 5 à 60 pce bornes incluses.

[038] 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. On pourra ainsi utiliser une seule silice ou un coupage de plusieurs silices différentes.

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

[040] De préférence, la composition comprend une charge renforçante comprenant majoritairement en poids de la silice et plus préférentiellement comprenant uniquement de la silice. Par majoritairement, on comprend que la proportion en poids de silice est supérieure à la proportion en poids du reste des autres charges renforçantes de la composition, que ces charges soient organiques, comme par exemple le noir de carbone, ou inorganiques.

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

[042] De préférence, la composition comprend des additifs divers.

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

[044] Comme présenté ci-dessus, on utilise un inhibiteur de corrosion conforme à l'invention.

[045] De préférence, la composition comprend un système de réticulation, plus préférentiellement de vulcanisation.

[046] Le système de réticulation, ici de vulcanisation, comprend des agents donneurs de soufre, par exemple du soufre.

[047] De préférence, le système de vulcanisation comprend des activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.

[048] De préférence, le système de vulcanisation comprend un accélérateur. Avantagusement, l'accélérateur est choisi parmi le tétrabenzylthiuram disulfure (en abrégé "TBZTD") et la famille des sulfénamides constituée par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), le N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI") et les mélanges de ces composés.

[049] De façon optionnelle, le système de vulcanisation comprend également un retardateur de vulcanisation tel que le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (en abrégé "CTP").

[050] Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 8,0 pce bornes incluses et très préférentiellement entre 2,0 et 8,0 pce bornes incluses. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 15 pce bornes incluses. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce bornes incluses.

[051] L'invention a pour autre objet un produit semi-fini comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

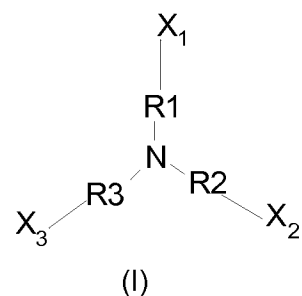
[052] Des exemples de produits semi-finis sont des nappes d'armature de sommet et des nappes d'armature de carcasse.

[053] La composition du produit semi-fini peut se trouver sous forme crue ou vulcanisée.

5 **[054]** Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc telle que définie ci-dessus.

10 **[055]** La composition de caoutchouc dans laquelle est noyée l'élément de renfort métallique est uniforme, c'est-à-dire identique en chaque point de la masse de caoutchouc.

[056] L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un composé de formule (I) ou d'un sel de ce composé:



dans laquelle

- 15 - chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène ou cycloalkylène,
- chaque groupe X1, X2 représente, indépendamment l'un de l'autre, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, et
- 20 - X3 comprend au moins un groupe -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl,

comme inhibiteur de corrosion dans une composition de caoutchouc.

25 **[057]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif.

[058] TESTS COMPARATIFS

30 **[059]** On a comparé deux compositions « Témoin 1 » et « Témoin 2 » et une composition « Invention » conforme à la composition de caoutchouc selon l'invention. La composition « Témoin 1 » est conforme à l'état de la technique connu de l'homme du métier, c'est-à-dire dépourvue d'inhibiteur de corrosion. La composition

« Témoin 2 » est identique à la composition « Témoin 1 » à l'exception qu'elle comprend en plus de la glycine.

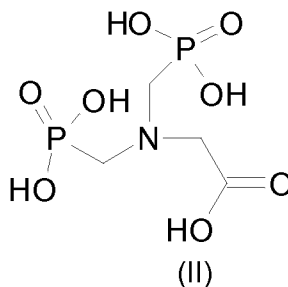
[060] Les quantités des composants des compositions « Témoin 1 », « Témoin 2 » et « Invention » sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous et sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 1

Composition	Témoin 1	Témoin 2	Invention
Elastomère diénique	100	100	100
Noir de carbone	4	4	4
Silice	40	40	40
Anti-oxydant	2	2	2
Organosilane	4	4	4
ZnO	8	8	8
Acide stéarique	1	1	1
Soufre	6	6	6
Accélérateur	1	1	1
Retardateur	0,2	0,2	0,2
Glycine	0	0,5	0
Inhibiteur de corrosion	0	0	0,5

[061] Compositions testées

[062] L'inhibiteur de corrosion de la composition selon l'invention est conforme à la formule (I). Il s'agit en l'espèce de la N,N-bis(phosphonométhyl)glycine (en abrégé « BPMG ») de formule (II) ci-dessous et disponible auprès de la société Sigma-Aldrich.



[063] La composition selon l'invention comprend au moins 0,1 pce borne incluse et au plus 2 pce borne incluse, de préférence au plus 1 pce borne incluse et plus préférentiellement au plus 0,7 pce borne incluse du composé de formule (I), ici la BPMG.

[064] Dans les compositions du tableau 1, l'élastomère diénique est du caoutchouc naturel. La silice est une silice type "HD"- "Zeosil 1165MP" de la société RHODIA. Le noir de carbone est du type N330. L'anti-oxydant est le N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine ("Santoflex 6-PPD" de la société FLEXSYS). L'organosilane est le TESPT ("Si69" de la société DEGUSSA). L'accélérateur de vulcanisation est le N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société FLEXSYS). Le retardateur de vulcanisation est le N-(Cyclohexylthio)phthalimide (n°CAS 17796-82-6).

10 **[065]** Préparation des compositions testées

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

[067] A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge inorganique renforçante, anti-oxydant, inhibiteur de corrosion et agent de couplage), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. Lorsque la densité apparente de la charge inorganique renforçante est faible (cas général des silices), il peut être avantageux de fractionner son introduction en deux ou plusieurs parties. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

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

5 [069] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de produits semi-finis selon l'invention tels que des nappes d'armatures de sommet, des nappes d'armatures de carcasse ou de produit fini tel qu'un pneumatique selon l'invention dans lesquels un élément de
10 renfort métallique est noyé dans la composition de caoutchouc.

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

[071] Test d'adhésion

[072] On réalise un test d'arrachement conformément à la norme ASTM D2229 sur
20 des éprouvettes comprenant des câbles métalliques de structure 2.30NF dont une portion est intercalée entre deux bandes réalisées dans une composition de caoutchouc et une autre portion est laissée libre.

[073] On mesure la force nécessaire pour arracher le câble des deux bandes de caoutchouc. On réalise la mesure pour 15 câbles. La valeur retenue est la moyenne
25 des mesures sur ces 15 câbles. Plus la valeur de la force est élevée plus l'adhésion entre le câble et la composition de caoutchouc est grande.

[074] Toutes les valeurs sont données en base 100 par rapport à la composition « Témoin 1 ». Si, pour la composition testée, la force nécessaire à l'arrachement est supérieure à la force nécessaire à l'arrachement des câbles de l'éprouvette utilisant la
30 composition « Témoin 1 », l'adhésion des câbles à la composition de caoutchouc testée est meilleure que celle de l'éprouvette utilisant la composition « Témoin 1 » et donc la valeur relative retenue est supérieure à 100 (la valeur relative de l'éprouvette utilisant la composition « Témoin 1 » est égale à 100). A l'inverse, si, pour une composition donnée, la force nécessaire à l'arrachement est inférieure à la force
35 nécessaire à l'arrachement des câbles de l'éprouvette utilisant la composition « Témoin 1 », l'adhésion des câbles à la composition de caoutchouc testée est moins bonne que celle de l'éprouvette utilisant la composition « Témoin 1 » et donc la valeur

relative retenue est inférieure à 100.

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

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

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

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

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

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

Tableau 2

	Témoin 1	Témoin 2	Invention
A	100	100	100
B	100	100	100
C	100	85	110
D	100	90	109

[081] La composition selon l'invention présente des performances d'adhésion au moins équivalentes à la composition « Témoin 1 » de l'état de la technique quelles que soient les conditions de test sauf en conditions C (vieillissement sous atmosphère corrosive) et D (vieillissement humide à cuit), conditions pour lesquelles la composition selon l'invention présente des propriétés d'adhésion supérieures à celles de la composition « Témoin 1 » de l'état de la technique. La composition selon l'invention permet donc d'inhiber la corrosion créée par les agents corrosifs. La composition « Témoin 2 » n'est pas efficace contre la corrosion.

[082] Propriétés avant cuisson

[083] Plasticité Mooney

[084] La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le

mélange généralement cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C et ici 60°C. Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation.

5 La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre).

[085] Propriétés après cuisson

[086] Essais de traction

10 **[087]** Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture des compositions de gomme. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e., après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte
15 apparente, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), à 100% d'allongement (notés MA100) et à 300% d'allongement (notés MA300).

[088] On a rassemblé les résultats des mesures de propriétés avant et après cuisson des différentes compositions dans le tableau 3 ci-dessous. Les valeurs des
20 différentes propriétés sont indiquées en unité relative (U.R) par rapport aux valeurs des propriétés correspondantes de la composition « Témoin 1 ». Lorsque la valeur de la propriété est supérieure à 100, la valeur de la propriété est supérieure à celle de la composition « Témoin 1 ». A l'inverse, lorsque la valeur de la propriété est inférieure à 100, la valeur de la propriété est inférieure à celle de la composition « Témoin 1 ».

25

Tableau 3

Composition	Témoin 1	Témoin 2	Invention
Propriétés avant cuisson			
Mooney (UM)	100	100	98
Propriétés après cuisson			
MA10 (MPa)	100	100	94
MA100 (MPa)	100	100	103
MA300 (MPa)	100	100	104

[089] La plasticité Mooney et les modules sécants nominaux à 10%, 100% et 300% de la composition 1 sont peu modifiés par rapport à ceux de la composition
30 « Témoin 1 ».

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

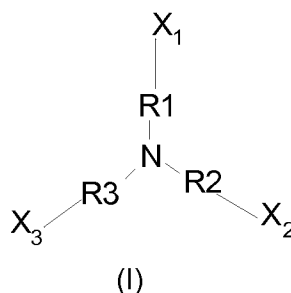
[091] On pourra également prévoir de mélanger plusieurs inhibiteurs de corrosion.

[092] L'invention pourra être mise en œuvre avec des fils unitaires ou bien des câbles, par exemple des câbles à une couche, à plusieurs couches ou à torons.

[093] On pourra également combiner les caractéristiques des différents modes de réalisation et variantes décrits ou envisagés ci-dessus sous réserve que ceux-ci soient compatibles entre eux.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc, **caractérisée en ce** qu'elle comprend un composé de formule (I) ou un sel de ce composé :



5 dans laquelle

- chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène ou cycloalkylène,
- chaque groupe X1, X2 représente, indépendamment l'un de l'autre, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant
- 10 indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, et
- X3 comprend au moins un groupe -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl.

2. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle X3

15 représente -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R1=R2.

4. Composition selon la revendication précédente, dans lequel R1 et

20 R2 représentent un groupe alkylène, de préférence méthylène.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R1=R2=R3.

6. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle R1, R2 et R3 représentent un groupe alkylène, de préférence méthylène.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X1=X2.

8. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle X1 et X2 représentent un groupe -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, de préférence -PO₃H.

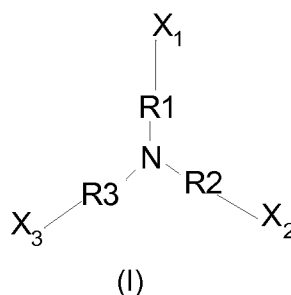
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle X3 comprend au moins un groupe -COOH.

10. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle X3 représente -COOH.

5 11. Produit semi-fini, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

10 12. Pneumatique, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément de renfort métallique noyé dans une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Utilisation d'un composé de formule (I) ou d'un sel de ce composé:



dans laquelle

- 15 - chaque groupe R1, R2, R3 représente, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène ou cycloalkylène,
- chaque groupe X1, X2 représente, indépendamment l'un de l'autre, -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl, et
- 20 - X3 comprend au moins un groupe -COOH, -CO-NH-OH, -SOOH, -PO(OR)(R') ou -PO(OR)(OR') avec R, R' représentant indépendamment l'un de l'autre hydrogène ou un groupe alkyl,
- comme inhibiteur de corrosion dans une composition de caoutchouc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/17 B60C1/00 C08K13/02 C08L21/00 C08K5/5317
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)
C08K B60C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/000299 A1 (PIRELLI [IT]; ROSSIELLO LUIGIA [IT]; CAPRIO MICHELA [IT]; NAHMIAS NANN) 7 January 2010 (2010-01-07) the whole document -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2014

Date of mailing of the international search report

12/02/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Jansen, Reinier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010000299 A1	07-01-2010	CN 102112538 A	29-06-2011
		EP 2294123 A1	16-03-2011
		WO 2010000299 A1	07-01-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077409

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/17 B60C1/00 C08K13/02 C08L21/00 C08K5/5317 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) C08K B60C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, 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
A	WO 2010/000299 A1 (PIRELLI [IT]; ROSSIELLO LUIGIA [IT]; CAPRIO MICHELA [IT]; NAHMIAS NANN) 7 janvier 2010 (2010-01-07) le document en entier -----	1-13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 février 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/02/2014
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 Jansen, Reinier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077409

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010000299 A1	07-01-2010	CN 102112538 A	29-06-2011
		EP 2294123 A1	16-03-2011
		WO 2010000299 A1	07-01-2010
