

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 031 745

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

②① N° d'enregistrement national :

15 50457

⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 61/06** (2016.01), C 08 L 7/00, C 08 K 3/22, 3/06, 3/04, B 60 C 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.01.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.07.16 Bulletin 16/29.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR et MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. Société anonyme — CH.

⑦② Inventeur(s) :

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

⑦④ Mandataire(s) : MANUF FSE PNEUMATIQUES MICHELIN Société en commandite par actions.

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC A HAUTE RIGIDITE.

⑤⑦ La composition de caoutchouc comprend au moins une résine phénol-aldéhyde 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

FR 3 031 745 - A1



[001] L'invention concerne une composition de caoutchouc, un procédé de fabrication de cette composition, un composite de caoutchouc et un pneumatique.

[002] Il est connu d'utiliser dans certaines parties des pneumatiques, des compositions de caoutchouc présentant une rigidité relativement élevée lors de faibles déformations du pneumatique. La résistance aux faibles déformations est une des propriétés que doit présenter un pneumatique pour répondre aux sollicitations auxquelles il est soumis. Par rigidité relativement élevée, on entend des compositions de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement supérieur ou égal à 25 MPa, de préférence supérieur ou égal à 35 MPa et plus préférentiellement strictement supérieur à 39 MPa.

[003] Une rigidité élevée peut être obtenue en incorporant à la composition de caoutchouc certaines résines renforçantes comme divulgué dans WO 02/10269.

[004] Classiquement l'augmentation de la rigidité est obtenue en incorporant des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés aptes à réagir ensemble pour générer par condensation une résine renforçante tridimensionnelle qui vient se superposer et s'interpénétrer avec le réseau charge renforçante/élastomère d'une part et, avec le réseau élastomère/soufre d'autre part (si l'agent de réticulation est le soufre). A l'accepteur de méthylène est associé un agent durcisseur, apte à le réticuler ou le durcir, encore appelé communément "donneur de méthylène". Des exemples de tels accepteur et donneur de méthylène sont décrits dans WO 02/10269.

[005] Les donneurs de méthylène classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques sont l'hexa-méthylènetétramine (en abrégé HMT), ou l'hexaméthoxyméthylmélamine (en abrégé HMMM ou H3M), ou l'hexaéthoxyméthylmélamine.

[006] Les accepteurs de méthylène classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques sont des résines phénoliques pré-condensées.

[007] Toutefois, la combinaison de résine phénolique classiquement utilisée en tant qu'accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène, produit du formaldéhyde au cours de la vulcanisation de la composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de caoutchouc en raison de l'impact environnemental de ces composés et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la réglementation européenne, sur ce type de composé.

[008] En outre, la composition de caoutchouc est généralement fabriquée en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température conduite par exemple dans un mélangeur interne, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C,
- suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation et conduite par exemple dans un mélangeur externe.

[009] Dans le cas d'une composition présentant une rigidité relativement élevée grâce à l'utilisation seule d'une résine renforçante telle que décrite ci-dessus, on introduit l'accepteur de méthylène, ici la résine phénolique pré-condensée, lors de la première phase de travail et le donneur de méthylène lors de la deuxième phase de travail. A l'issue de la première phase, on observe une rétention de la composition dans le mélangeur interne due au collant de la résine phénolique pré-condensée et, dans une moindre mesure, à la rigidité relativement élevée de la composition.

[010] Une solution consiste à remplacer partiellement la résine phénolique pré-condensée par un accepteur de méthylène additionnel, par exemple le bisphénol A (4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane). Ce dernier est introduit lors de la première phase, et un donneur de méthylène, par exemple l'HMT ou l'H3M, est introduit lors de la seconde phase pour former une résine renforçante additionnelle. Le remplacement d'une partie de la résine phénolique pré-condensée par le bisphénol A permet de réduire le collant de la composition et donc sa rétention dans les outils de mélangeage, ici le mélangeur interne.

[011] Toutefois, l'utilisation d'une quantité trop importante de bisphénol A entraîne un retard dans la réticulation de la composition. Il est donc souhaitable de disposer d'une solution permettant de supprimer l'utilisation de bisphénol A.

[012] L'invention a pour objet une composition de caoutchouc rigidifiée au moyen de composés à faible impact environnemental, la rigidité étant maintenue dans une plage de températures élevées d'utilisation de la composition de caoutchouc, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C, la composition étant facile à mettre en œuvre dans les outils de mélangeage sans pour autant nécessiter l'utilisation d'une résine renforçante additionnelle, par exemple une résine additionnelle à base de bisphénol A.

[013] A cet effet, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc comprenant au moins une résine phénol-aldéhyde 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés, la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

[014] De manière inattendue, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches que les polyaldéhydes aromatiques de la composition selon l'invention permettent d'éviter la production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques.

[015] En outre, la combinaison spécifique des polyaldéhydes aromatiques et des polyphénols aromatiques de la composition selon l'invention permet d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant une rigidité à basse déformation largement améliorée par rapport aux compositions de caoutchouc classiques qui comprennent des donneurs de méthylène HMT ou H3M.

[016] Enfin, la combinaison spécifique des polyaldéhydes aromatiques et des polyphénols aromatiques de la composition selon l'invention permet de maintenir une rigidité élevée avec l'augmentation de la température.

[017] La composition de caoutchouc selon l'invention présente, à l'état cuit, un module sécant à 10% d'allongement, généralement appelé MA10, mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C) supérieur ou égal à 25 MPa. De telles valeurs de MA10 sont caractéristiques de compositions de caoutchouc présentant une rigidité relativement élevée et, dans l'état de la technique, susceptibles de nécessiter l'utilisation d'une résine additionnelle pour éviter la rétention de la composition dans les outils de mélangeage. La composition selon l'invention, bien que n'utilisant pas de telle résine additionnelle, ne présente aucune rétention dans les outils de mélangeage malgré une rigidité relativement élevée obtenue par l'utilisation de la résine phénol-aldéhyde selon l'invention.

[018] Par l'expression « résine à base de », il faut bien entendu comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases du procédé de fabrication de la composition, des composites ou du pneumatique, en particulier au cours d'une étape de cuisson.

[019] 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.

[020] 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.

[021] La composition de caoutchouc comprend donc au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) résine phénol-aldéhyde; cette résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyaldéhyde aromatique et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyphénol aromatique, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

[022] Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc comprenant une étape de mélangeage :

- d'au moins un élastomère,
 - 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés,
- la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

[023] L'invention a aussi pour objet un composite de caoutchouc renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc telle que décrite ci-dessus.

[024] Un autre objet de l'invention est un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc telle que décrite ci-dessus ou un composite de caoutchouc tel que décrit ci-dessus.

[025] 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.

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

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

[028] Polyphénol aromatique de la composition de caoutchouc

[029] 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.

[030] 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.

[031] 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.

[032] 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.

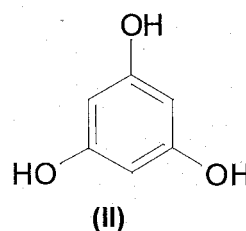
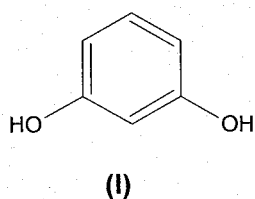
[033] Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

[034] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

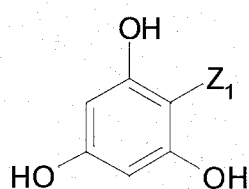
[035] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[036] Avantagusement, le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

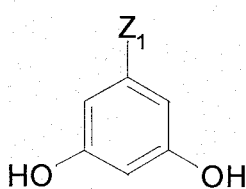
[037] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, pour rappel de formules développées :



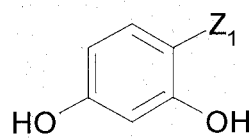
[038] A titres d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



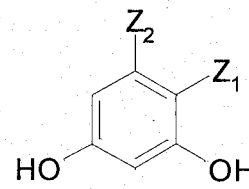
(III-a)



(III-b)



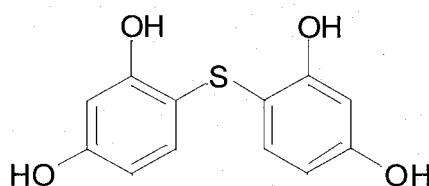
(III-c)



(III-d)

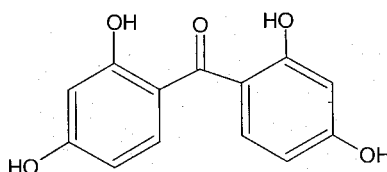
dans lesquelles les symboles Z_1 , Z_2 , identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol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

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



(IV)

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



(V)

[041] On note que chaque composé **IV** et **V** est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules **III-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.

[042] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule **III-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 III-b, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

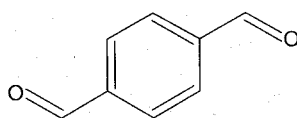
[043] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol (I), le phloroglucinol (II), le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (IV), la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone (V), les résines pré-condensées à partir d'au moins un de ces phénols et les mélanges de ces composés. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

[044] Dans le mode de réalisation dans lequel le polyphénol aromatique est une résine pré-condensée à partir d'au moins un de ces phénols, la résine comporte de préférence un motif répétitif, ce motif comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre. Dans le cas où cette résine ne comporte pas de motif répétitif, la résine comporte au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[045] Polyaldéhyde aromatique de la composition de caoutchouc

[046] Conformément à l'invention, le polyaldéhyde aromatique est sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[047] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyaldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, pour rappel de formule chimique développée :



(VI)

[048] De préférence, la composition est dépourvue de formaldéhyde.

[049] Lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base de plusieurs aldéhydes dont l'un au moins est un polyaldéhyde aromatique conforme à l'invention, chaque aldéhyde autre que le polyaldéhyde aromatique conforme à l'invention est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition est alors également préférentiellement dépourvue de formaldéhyde.

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

[051] Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est strictement inférieur à 1%.

[052] Dans certains modes de réalisation, la composition peut comprendre du formaldéhyde. De préférence, la composition comprend alors un taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%.

[053] Composition de caoutchouc

[054] Dans certains modes de réalisation, on utilisera une quantité de polyaldéhyde aromatique allant de 0,1 à 30 pce. De même, on utilisera une quantité de polyphénol aromatique allant de 0,1 à 30 pce.

[055] Conformément à l'invention, la composition de caoutchouc présente, à l'état cuit, un module sécant à 10% d'allongement MA10 mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C) supérieur ou égal à 25 MPa. De préférence, le MA10 est supérieur ou égal à 30 MPa, plus préférentiellement supérieur ou égal à 35 MPa et encore plus préférentiellement strictement supérieur à 39 MPa.

[056] De préférence, la composition de caoutchouc comprend un élastomère diénique.

[057] 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).

[058] De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition de caoutchouc est choisi dans le groupe 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.

[059] Les compositions de caoutchouc 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.

[060] De préférence, la composition de caoutchouc comprend une charge renforçante.

[061] 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.

[062] 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).

[063] 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).

[064] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792 et WO-A-2006/069793.

[065] 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.

[066] 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.

[067] 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 m²/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.

[068] 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.

[069] 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.

[070] 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.

[071] 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.

[072] De préférence, la composition de caoutchouc comprend des additifs divers.

[073] 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.

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

[075] Le système de vulcanisation, comprend un agent donneur de soufre, par exemple du soufre.

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

[077] De préférence, le système de vulcanisation comprend un accélérateur de vulcanisation et/ou un retardateur de vulcanisation.

5 **[078]** Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 10 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,5 à 8,0 pce. 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
10 et 12 pce.

[079] 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,
15 dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc.

[080] 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
20 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"), dibenzylidithiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les
25 mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

[081] La composition de caoutchouc peut se trouver sous la forme crue, c'est-à-dire non vulcanisée. La composition de caoutchouc peut se trouver sous la forme cuite, c'est-à-dire vulcanisée.

30 **[082]** De préférence, la composition de caoutchouc peut être utilisée dans le pneumatique sous la forme d'une couche. Par couche, on entend tout élément tridimensionnel, de forme et d'épaisseur quelconques, notamment en feuille, bande ou autre élément de section droite quelconque, par exemple rectangulaire ou triangulaire.

[083] Composite de caoutchouc selon l'invention

[084] Le composite de caoutchouc est renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc selon l'invention.

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

- au cours d'une première étape, combiner au moins un élément de renfort avec une composition de caoutchouc (ou élastomère, les deux termes sont synonymes) pour former un composite de caoutchouc renforcé de l'élément de renfort;
- puis, au cours d'une deuxième étape, réticuler par cuisson, par exemple par vulcanisation, de préférence sous pression, le composite ainsi formé.

[086] Parmi les éléments de renforts, on pourra citer les éléments de renfort textiles, métalliques ou hybrides textile-métal.

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

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

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

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

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

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

[092] Les matériaux textiles peuvent être en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

5 **[093]** A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

[094] L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, du type thermoplastique comme non thermoplastique.

[095] A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastique, on citera par exemple l'aramide (polyamide aromatique) et la cellulose, naturelle comme artificielle,
10 telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

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

[097] Par métallique, on entend par définition un ou des éléments filaires constitués majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. De préférence, le matériau métallique est l'acier,
20 plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone comprenant avantageusement entre 0,4% et 1,2% en masse de carbone.

[098] L'élément de renfort métallique peut être un monofilament, un câble comprenant plusieurs monofilaments métalliques ou un câble multi-torons comprenant plusieurs câbles alors appelés torons.

25 **[099]** Dans le cas préféré où l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments métalliques ou plusieurs torons, les monofilaments métalliques ou les torons sont assemblés par retordage ou par câblage. On rappelle qu'il existe deux techniques possibles d'assemblage:

– soit par retordage : les monofilaments métalliques ou les torons subissent à la fois
30 une torsion collective et une torsion individuelle autour de leur propre axe, ce qui génère un couple de détorsion sur chacun des monofilaments ou torons ;

– soit par câblage: les monofilaments métalliques ou les torons ne subissent qu'une torsion collective et ne subissent pas de torsion individuelle autour de leur propre axe.

[0100] De façon optionnelle, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments et est
35 du type gommé in situ, c'est-à-dire que l'élément de renfort est gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même par une gomme de remplissage. De tels éléments filaires

métalliques sont connus de l'homme du métier. La composition de la gomme de remplissage peut être identique ou non à la composition de caoutchouc dans laquelle l'élément de renfort est noyé.

5 **[0101] Pneumatique selon l'invention**

10 **[0102]** De tels pneumatiques sont par exemple ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

15 **[0103]** A titre d'exemple, la figure unique annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention pour véhicule du type poids lourd.

20 **[0104]** 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
25 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 métalliques, 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
30 médiann (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).

35 **[0105]** Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou son armature de carcasse 7 comporte une composition de caoutchouc ou un composite selon l'invention.

30 **[0106] Procédé selon l'invention**

35 **[0107]** Le procédé de fabrication décrit précédemment et ci-après permet de fabriquer la composition selon l'invention.

35 **[0108]** La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C,
- suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

[0109] Dans un mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape (dite "non-productive"), une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout (par exemple en une ou plusieurs fois), jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape (dite "productive"), un système de réticulation, le polyaldéhyde aromatique et le polyphénol aromatique ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

[0110] A titre d'exemple, la 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 (un élastomère diénique, charge renforçante,), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

[0111] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation, le polyaldéhyde aromatique et le polyphénol aromatique. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0112] La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

[0113] De façon analogue au composite selon l'invention, le procédé de fabrication du pneumatique comprend :

- l'étape de fabrication de la composition décrite ci-dessus et

- une étape de réticulation de cette composition, par exemple par vulcanisation, de préférence sous pression, pour former le pneumatique selon l'invention.

[0114] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

[0115] Exemples de réalisation de l'invention et essais comparatifs

[0116] Ces essais démontrent que :

- la rigidité de la composition de caoutchouc est largement améliorée par rapport à une composition de caoutchouc utilisant une résine renforçante classique à base d'un accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène et que

- la rigidité de la composition de caoutchouc est maintenue aux températures élevées, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C.

En outre, la résine phénol-aldéhyde de la composition selon l'invention est dépourvue de formaldéhyde et n'en génère pas lors de sa formation.

Enfin, la composition selon l'invention ne nécessite pas l'utilisation d'une résine renforçante additionnelle en prévention de la rétention de la composition dans les outils de mélangeage.

[0117] Pour cela, plusieurs compositions de caoutchouc, notées ci-après T0 à T7 et 8 à 16 ont été préparées comme indiqué précédemment et sont rassemblées dans le tableau 1 annexé ci-après.

[0118] Toutes les compositions T0 à T7 et 8 à 16 ont une partie commune dans leurs formulations (exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère): 100 pce de caoutchouc naturel, 75 pce de noir de carbone N326, 1,5 pce de N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1,5 pce d'acide stéarique, 5 pce de ZnO, 1 pce de N-tertiarybutyl-2-benzothiazole sulfamide et 2,5 pce de soufre insoluble 20H.

[0119] La composition T0 ne comprend aucune résine renforçante ajoutée à cette partie commune.

[0120] En plus de la partie commune, la composition T1 comprend une résine renforçante à base d'hexa-méthylènetétramine (1,6 pce) et d'une résine phénolique pré-condensée (4 pce). La composition T1 représente une composition classique de l'état de la technique présentant une rigidité supérieure à celle de la composition T0.

[0121] En plus de la partie commune, la composition T1bis comprend une résine renforçante à base d'hexa-méthylènetétramine (3 pce) et d'une résine phénolique pré-condensée (6 pce) ainsi qu'une résine additionnelle à base d'hexamethoxyméthylmélamine (6 pce, H3M à 72%) et de (4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane) (Bisphénol A) (8 pce). La

composition T1bis représente une composition classique de l'état de la technique présentant une rigidité relativement élevée et supérieure à celle de la composition T0.

[0122] En plus de la partie commune, chaque composition T2 à T7 comprend 14 pce de phénol et 14 pce de l'aldéhyde indiqués dans le tableau 1.

[0123] En plus de la partie commune, chaque composition 8 à 14 comprend 14 pce de polyphénol aromatique et 14 pce du polyaldéhyde aromatique indiqués dans le tableau 1.

[0124] En plus de la partie commune, chaque composition 15 et 16 comprend 28 pce de polyphénol aromatique et 28 pce du polyaldéhyde aromatique indiqués dans le tableau 1.

[0125] Les compositions T0 à T7 ne sont pas conformes à l'invention contrairement aux compositions 8 à 16 qui sont conformes à l'invention.

[0126] Chaque composition de caoutchouc 8 à 16 selon l'invention comprend une résine phénol-aldéhyde 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés,

la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa, de préférence supérieur ou égal à 30 MPa, plus préférentiellement supérieur ou égal à 35 MPa et encore plus préférentiellement strictement supérieur à 39 MPa.

[0127] Chaque polyphénol aromatique de la résine de chaque composition 8 à 16 selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, les résines pré-condensées à partir de ces phénols et les mélanges de ces composés.

[0128] Chaque polyphénol aromatique de chaque composition 8 et 9 selon l'invention comprend un unique noyau aromatique, ici benzénique, porteur de deux, et seulement deux, fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre. En l'espèce, il s'agit du résorcinol.

[0129] Chaque polyphénol de chaque composition 10, 11, 15 et 16 selon l'invention comprend un unique noyau aromatique, ici benzénique, porteur de trois, et seulement trois, fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre. En l'espèce, il s'agit du phloroglucinol.

[0130] Pour les polyphénols aromatiques de chaque composition selon l'invention 8 à 11, le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué. En particulier, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle sont non substituées.

[0131] Chaque polyphénol aromatique de chaque composition 12 à 14 selon l'invention comprend plusieurs noyaux aromatiques, ici benzéniques, 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 de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0132] Le polyphénol aromatique de la composition 14 est une résine pré-condensée à partir du résorcinol et du formaldéhyde.

[0133] Chaque polyaldéhyde aromatique de chaque composition 8 à 16 selon l'invention est soit le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, soit le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde. En variante, cela pourrait être un mélange du 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde et du 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0134] On a préparé les compositions T1 à T7 et 8 à 16 conformément au procédé précédemment décrit, puis on a caractérisé ces compositions à l'aide de plusieurs tests de caractérisation décrits ci-dessous.

[0135] On a tout d'abord réalisé une caractérisation de la rigidité à haute température dans laquelle on a chauffé le mélange à 150°C jusqu'à l'obtention du couple rhéométrique maximum.

[0136] Une fois vulcanisée, on a réalisé une caractérisation de la rigidité à 23°C de la composition lors d'un essai en traction.

[0137] Au cours du procédé de fabrication, on a noté qu'aucune des compositions selon l'invention ne présentait de rétention dans les outils de mélangeage et ce malgré une rigidité relativement élevée après réticulation, ici après vulcanisation.

[0138] Caractérisation de la rigidité à haute température – Couple rhéométrique maximum

[0139] Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la vulcanisation et de la réticulation de la résine phénol-aldéhyde. De l'évolution du couple rhéométrique, on détermine le couple rhéométrique maximum C_{max} reporté dans le tableau 1. Plus le couple rhéométrique maximum C_{max} est élevé, plus la composition présente une rigidité pouvant être maintenue à haute température.

[0140] Caractérisation de la rigidité à 23°C – Essai de traction

[0141] Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C). On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, selon la norme ASTM D 1349 de 1999 et reportées dans le tableau 1.

[0142] Tout d'abord, les résultats du tableau 1 montre que l'utilisation d'une résine renforçante de l'état de la technique (T1) permet d'obtenir une rigidité à 23°C et une tenue de cette rigidité à des températures plus élevées meilleure que pour une composition dépourvue de résine renforçante (T0). Toutefois, malgré une tenue de la rigidité en température supérieure à celles des compositions T2 à T7, la rigidité à 23°C de la composition T1 est bien inférieure à celle de chaque composition 8 à 16 selon l'invention.

[0143] De plus, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un monophénol (T2) aromatique ne permet pas d'obtenir une rigidité à 23°C suffisante, ni une tenue de cette rigidité à des températures plus élevées contrairement aux polyphénols aromatiques des compositions conformes à l'invention (8 à 16).

[0144] En outre, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un aldéhyde aromatique comprenant un noyau benzénique portant une unique fonction aldéhyde (T3 et T4) ne permet pas d'obtenir une meilleure rigidité à 23°C par rapport à la composition T1, ni que cette rigidité puisse être maintenue à des températures plus élevées contrairement aux polyaldéhydes aromatiques des compositions 8 à 16. Ces résultats sont relativement inattendus pour l'homme du métier compte tenu du fait que, *a priori*, le polyaldéhyde aromatique des compositions 9, 11 et 16, mais surtout le polyaldéhyde aromatique des compositions 8, 10 et 15 présentent une réactivité inférieure à celle du monoaldéhyde aromatique des compositions T3 et T4.

[0145] Les résultats du tableau 1 montrent également que l'utilisation du 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde (T5), si elle permet l'obtention d'une rigidité à 23°C améliorée par rapport à la composition T1 ne permet pas de maintenir cette rigidité à des températures élevées contrairement au 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde (8) et au 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (9).

[0146] L'utilisation d'un polyphénol aromatique dont les deux fonctions hydroxyle sont en positions para (T6) l'une par rapport à l'autre ne permet pas d'obtenir une rigidité à 23°C améliorée par rapport à la composition T1. De plus, un tel polyphénol ne permet pas le maintien de cette rigidité à des températures plus élevées.

5 **[0147]** Enfin, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un polyphénol aromatique dont les deux fonctions hydroxyle sont en positions ortho (T7) l'une par rapport à l'autre permet effectivement l'obtention d'une rigidité à 23°C améliorée par rapport à la composition T1 sans toutefois permettre une tenue satisfaisante de cette rigidité aux températures élevées contrairement aux polyphénols aromatiques conformes à l'invention (8 à 14).

10 **[0148]** La composition 8 présente un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

[0149] Les compositions 9, 11 et 12 présentent un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 30 MPa.

[0150] Les compositions 10, 13 et 14 présentent un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 35 MPa.

15 **[0151]** Les compositions 15 et 16 présentent un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 strictement supérieur à 39 MPa.

[0152] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits précédemment.

Tableau 1

Composition	Donneur de méthylène	Phénol	Résine additionnelle	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T0	/	/	/	7,2	16
T1	Hexa-méthylènetétramine (1)	Résine SRF (2)	/	16,5	43
T1bis	Hexa-méthylènetétramine (1)	Résine SRF (2)	Oui	55	75
Composition	Aldéhyde	Prénol	Résine additionnelle	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
T2	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	3-tert-butylphénol (7)	/	4,7	7
T3	Benzaldéhyde (6)	Phloroglucinol (11)	/	14,7	14
T4	Benzaldéhyde (6)	Résorcinol (9)	/	12,1	7
T5	1,2-benzène-dicarboxaldéhyde (3)	Résorcinol (9)	/	21,5	20
T6	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	Hydroquinone (10)	/	13,6	7
T7	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	1,2-dihydroxybenzène (8)	/	36,2	25
Composition	Polyaldéhyde aromatique	Polyphénol aromatique	Résine additionnelle	MA10 (MPa)	Cmax (dN.m)
8	1,3-benzène-dicarboxaldéhyde (4)	Résorcinol (9)	/	28,7	30
9	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	Résorcinol (9)	/	32	73
10	1,3-benzène-dicarboxaldéhyde (4)	Phloroglucinol (11)	/	39	35
11	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	Phloroglucinol (11)	/	33	30
12	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (12)	/	32	45
13	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone (13)	/	36,1	50
14	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	Résine SRF (2)	/	35,1	50
15	1,3-benzène-dicarboxaldéhyde (4)	Phloroglucinol (11)	/	43	46
16	1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (5)	Phloroglucinol (11)	/	40	40

(1) Hexa-méthylènetétramine (de la société Sigma-Aldrich ; de pureté $\geq 99\%$) ;
 (2) Résine pré-condensée SRF 1524 (de la société Schenectady ; diluée à 75%);
 (3) 1,2-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%);
 (4) 1,3-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%);
 (5) 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%);
 (6) Benzaldéhyde (de la société Sigma-Aldrich, de pureté $\geq 99,5\%$) ;
 (7) 3-tert-butylphénol (de la société Sigma-Aldrich, de pureté 99 %) ;
 (8) 1,2-dihydroxybenzène (de la société Sigma-Aldrich, de pureté 99 %) ;
 (9) Résorcinol (de la société Sumitomo ; de pureté 99,5%) ;
 (10) Hydroquinone (de la société Sigma-Aldrich, de pureté 99 %) ;
 (11) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
 (12) 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (de la société Alfa Aesar ; de pureté 98%) ;
 (13) 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone (de la société Sigma-Aldrich, de pureté 97 %).

10

5

15

Revendications

1. Composition de caoutchouc, **caractérisé en ce** qu'elle comprend au moins une résine phénol-aldéhyde à base:

5 - 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés,

10 la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en
15 position méta les unes par rapport aux autres.

3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle sont non substituées.

20 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.

5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux
25 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.

6. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle
30 au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois fonctions hydroxyle en position méta les unes par rapport aux autres.

7. Composition de caoutchouc selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont
35 non substituées.

8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans laquelle les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.

5 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

10 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle 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'-tétrahydroxybenzophénone, les résines pré-condensées à partir d'au moins un de ces phénols et les mélanges de ces composés.

15 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyaldéhyde aromatique est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

20 12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

25 13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 30 MPa, plus préférentiellement supérieur ou égal à 35 MPa et encore plus préférentiellement strictement supérieur à 39 MPa.

30 14. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape de mélangeage :

- d'au moins un élastomère,
- 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 polyaldéhyde aromatique sélectionné parmi le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés,

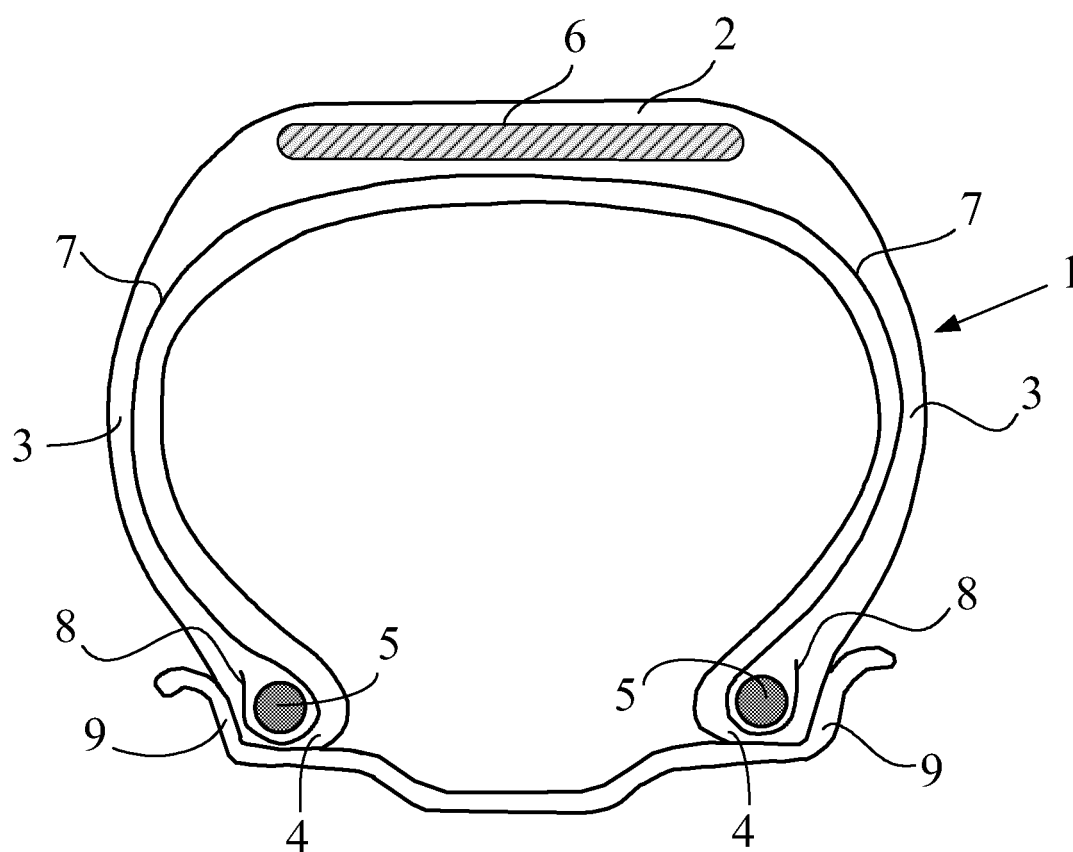
35 la composition de caoutchouc présentant un module sécant nominal à 10% d'allongement mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 supérieur ou égal à 25 MPa.

15. Procédé selon la revendication précédente, comprenant les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape, une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation, le polyphénol aromatique et le polyaldéhyde aromatique;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

16. Composite de caoutchouc renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans une composition de caoutchouc, **caractérisé en ce que** la composition de caoutchouc est selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

17. Pneumatique (1), **caractérisé en ce qu'il** comprend une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou un composite de caoutchouc selon la revendication précédente.

1/1**Figure**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 806375
FR 1550457

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 2014/111440 A2 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 24 juillet 2014 (2014-07-24)	1-14,16, 17	C08L61/06 C08L7/00 C08K3/22
Y	* page 1, lignes 4-11 * * page 1, ligne 37 - page 17, ligne 22; tableau 1 *	15	C08K3/06 C08K3/04 B60C1/00
X	WO 2013/017422 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DOISNEAU DAVID [FR]; DEC) 7 février 2013 (2013-02-07)	1-14,16, 17	
Y	* page 1, lignes 5-8 * * page 1, ligne 38 - page 13, ligne 39; revendications; tableaux *	15	
X	WO 2013/017421 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DOISNEAU DAVID [FR]; DEC) 7 février 2013 (2013-02-07)	1-14,16, 17	
Y	* page 1, lignes 5-12 * * page 1, ligne 38 - page 16, ligne 21; revendications; tableaux *	15	
X	WO 2013/017423 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]; DOISNEAU DAVID [FR]; DEC) 7 février 2013 (2013-02-07)	1-14,16, 17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* page 1, lignes 5-12 * * page 1, ligne 38 - page 14, ligne 3; revendications; tableaux *	15	B60C C08L C08K C08G
Y	FR 2 489 830 A1 (CONTINENTAL GUMMI WERKE AG [DE]) 12 mars 1982 (1982-03-12) * page 1, ligne 1 - page 3, ligne 16; revendications; exemples 1,2 *	15	
X	WO 2015/000836 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 8 janvier 2015 (2015-01-08) * alinéas [0001], [0002], [0008] - [0093]; revendications *	1-14,16, 17	
-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2015		Otegui Rebollo, Juan	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 806375
FR 1550457

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	"ASTM D412-06e2 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension", ASTM DESIGNATION, ASTM INTERNATIONAL, US, vol. D412, 1 janvier 2006 (2006-01-01), pages 44-57, XP009139249, * le document en entier * -----	1-17	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</div>
<div>Date d'achèvement de la recherche</div> <div>10 novembre 2015</div>		<div>Examineur</div> <div>Otegui Rebollo, Juan</div>	
<div> <div>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</div> <div> 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 </div> <div> 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 </div> </div>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1550457 FA 806375**

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 **10-11-2015**

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 2014111440 A2	24-07-2014	FR 3000963 A1	18-07-2014
		WO 2014111440 A2	24-07-2014

WO 2013017422 A1	07-02-2013	CN 103748186 A	23-04-2014
		EP 2739692 A1	11-06-2014
		FR 2978770 A1	08-02-2013
		JP 2014528970 A	30-10-2014
		KR 20140057566 A	13-05-2014
		US 2014235125 A1	21-08-2014
		WO 2013017422 A1	07-02-2013

WO 2013017421 A1	07-02-2013	CN 103717697 A	09-04-2014
		EP 2739693 A1	11-06-2014
		FR 2978769 A1	08-02-2013
		JP 2014525973 A	02-10-2014
		KR 20140051370 A	30-04-2014
		US 2014235124 A1	21-08-2014
		WO 2013017421 A1	07-02-2013

WO 2013017423 A1	07-02-2013	CN 103717696 A	09-04-2014
		EP 2739691 A1	11-06-2014
		FR 2978771 A1	08-02-2013
		JP 2014525974 A	02-10-2014
		US 2014308864 A1	16-10-2014
		WO 2013017423 A1	07-02-2013

FR 2489830 A1	12-03-1982	DE 3033711 A1	22-04-1982
		ES 8301257 A1	16-02-1983
		FR 2489830 A1	12-03-1982
		GB 2086397 A	12-05-1982
		IT 1138201 B	17-09-1986
		JP S5778433 A	17-05-1982
		US 4511697 A	16-04-1985

WO 2015000836 A1	08-01-2015	FR 3008026 A1	09-01-2015
		WO 2015000836 A1	08-01-2015
