

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 090 645**

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

②1 N° d'enregistrement national : **19 00830**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 5/06** (2019.01), C 08 K 5/46, C 08 L 7/00,
C 08 L 9/00, B 29 C 70/06, B 60 C 9/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 **PRODUIT RENFORCÉ COMPRENANT UNE COMPOSITION COMPORTANT UN COMPOSÉ POLYSULFURÉ.**

②2 **Date de dépôt** : 30.01.19.

③0 **Priorité** : 21.12.18 FR 1873769.

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 26.06.20 Bulletin 20/26.

④5 **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention** : 11.12.20 Bulletin 20/50.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : *COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite — FR.*

⑦2 **Inventeur(s)** : JASSELIN Adeline et NASYBULLIN Ruslan.

⑦3 **Titulaire(s)** : *COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite.*

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

FR 3 090 645 - B1



Description

Titre de l'invention : PRODUIT RENFORCE COMPRENANT UNE COMPOSITION COMPORTANT UN COMPOSE POLY- LYSULFURÉ

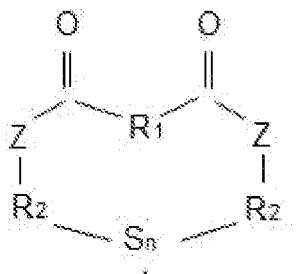
- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des produits renforcés (ou produits semi-fini renforcés) comprenant des éléments de renforcement ou « renforts », métalliques ou textiles, gainés d'une composition polymérique thermoplastique, lesdits renforts gainés étant noyés dans une composition de caoutchouc. Ces produits renforcés ou produits semi-finis renforcés sont utilisables notamment pour renforcer des articles finis en caoutchouc tels que par exemple des pneumatiques pour véhicules automobiles.
- [0002] Ces produits renforcés ou produits semi-finis renforcés peuvent être utilisés en particulier dans les armatures de carcasse ("carcass") des pneumatiques, le sommet ("crown"), ainsi qu'à la protection des armatures de renforcement du sommet encore appelées ceintures ("belts") de ces pneumatiques.
- [0003] Un pneumatique à armature de carcasse radiale, de manière connue, comporte une bande de roulement, deux bourrelets inextensibles, deux flancs reliant les bourrelets à la bande de roulement et une ceinture disposée circonférentiellement entre l'armature de carcasse et la bande de roulement, cette ceinture et l'armature de carcasse étant constituées de diverses nappes (ou "couches") de caoutchouc renforcées par des éléments de renforcement ou renforts tels que des câblés ou des monofilaments, du type métalliques ou textiles.
- [0004] Plus précisément, une ceinture de pneumatique est généralement constituée d'au moins deux nappes de ceinture superposées, dites parfois nappes "de travail" ou nappes "croisées", dont les renforts, textiles ou métalliques sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres à l'intérieur d'une nappe, mais croisés d'une nappe à l'autre, c'est-à-dire inclinés, symétriquement ou non, par rapport au plan circonférentiel médian, d'un angle qui est généralement compris entre 10° et 45° selon le type de pneu considéré. Chacune de ces deux nappes croisées est constituée d'une matrice de caoutchouc ou "gomme d'enrobage" ou encore parfois "gomme de calandrage" enrobant les renforts. Dans la ceinture, les nappes croisées peuvent être complétées par diverses autres nappes ou couches de caoutchouc auxiliaires, de largeurs variables selon les cas, comportant ou non des renforts ; on citera à titre d'exemple de simples coussins de gomme, des nappes dites "de protection" chargées de protéger le reste de la ceinture des agressions externes, des perforations, ou encore des nappes dites "de frettage" comportant des renforts orientés sensiblement selon la direction circonférentielle

(nappes dites "à zéro degré"), qu'elles soient radialement externes ou internes par rapport aux nappes croisées.

- [0005] Pour le renforcement des ceintures ci-dessus, en particulier de leurs nappes croisées, nappes de protection ou nappes de fretage, on utilise généralement des renforts sous forme de câbles d'acier ("steel cords") ou des câblés textiles ("textile cords") constitués de fils fins assemblés entre eux par câblage ou retordage.
- [0006] Pour remplir efficacement leur fonction de renforcement des ceintures de pneumatiques radiaux, soumises comme on le sait à des contraintes très importantes lors du roulage des pneumatiques, ces câbles d'acier ou textiles doivent satisfaire à un très grand nombre de critères techniques, parfois contradictoires, tels qu'une haute endurance en compression, une résistance élevée à la traction, à l'usure et à la corrosion, une forte adhésion au caoutchouc environnant, et être capables de maintenir ces performances à un niveau très élevé aussi longtemps que possible.
- [0007] L'adhésion entre les câbles, notamment métalliques et le caoutchouc environnant est donc une propriété clé pour l'efficacité des semi-finis renforcés. On connaît de l'état de la technique des compositions d'enrobage comprenant un élastomère diénique, notamment du caoutchouc naturel, une charge renforçante, et un système de vulcanisation bien spécifique pour ces compositions. Ce système de vulcanisation comprend usuellement du soufre et de l'oxyde de zinc à des taux élevés, de l'acide stéarique à faible taux, un accélérateur de vulcanisation dit lent et un retardateur de vulcanisation.
- [0008] La présence d'un taux élevé de soufre présente l'avantage de permettre la consommation d'une partie de ce soufre pour la sulfuration des câbles métalliques, notamment laitonnés, et la réticulation de la matrice élastomérique par vulcanisation.
- [0009] Ce système de vulcanisation spécifique, s'il permet d'obtenir une adhésion satisfaisante entre le câble et la composition de caoutchouc environnante, constitue une forte contrainte lors de la fabrication des semi-finis. Notamment, la processabilité, le temps de cuisson ou le module en allongement peuvent être impactés, provoquant des difficultés de mise en œuvre, un temps de préparation allongé et donc un coût plus important des semi-finis renforcés. De plus, ce système de vulcanisation spécifique entraîne une certaine sensibilité à la thermo-oxydation, entraînant une évolution des mélanges dans le temps, pouvant conduire à une fissuration des mélanges.
- [0010] Afin de répondre aux inconvénients des systèmes d'enrobage conventionnels, il a été proposé dans le document WO2016/058942 une gomme d'enrobage à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un système de vulcanisation au soufre, dans lequel le rapport des quantités, en pce (parties en poids pour cent parties en poids l'élastomère), de soufre et de charge renforçante est inférieur à 0,08. Par exemple dans les compositions décrites, la quantité de soufre est de 1,6 pce et la quantité de noir de carbone est de 47 pce.

[0011] Il est intéressant pour les manufacturiers de disposer de compositions de gomme d'enrobage susceptibles d'être réticulées à haute température, afin de gagner du temps dans le procédé de fabrication, sans pénaliser l'adhésion de la gomme d'enrobage au renfort, tel qu'un fil gainé, noyé dans cette gomme d'enrobage.

[0012] Dans ce contexte, les demanderesses ont à présent découvert la présente invention, qui concerne un produit renforcé, utilisable notamment pour le renforcement d'un article fini en caoutchouc, comportant un ou plusieurs fil(s) de renforcement, textile(s) ou métallique(s), ledit ou lesdits fil(s) étant recouverts d'une gaine comprenant une composition polymérique thermoplastique, le(s) fil(s) gainé(s) étant eux-mêmes noyé(s) dans une composition de caoutchouc dite gomme d'enrobage, caractérisé en ce que cette gomme d'enrobage est une composition à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé polysulfuré de formule générale (I) :



dans laquelle :

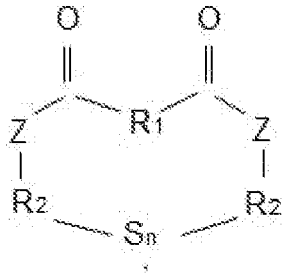
n est un nombre supérieur ou égal à 2,

Z représente un atome O ou le groupe -N(H)- ,

et R₁ et R₂ représentent chacun un groupement hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

[0013] Cette invention permet une réticulation à haute température, et donc une production accélérée des produits renforcés (ou semi-finis renforcés), sans diminution de l'adhésion de la gomme d'enrobage au renfort, tel qu'un fil gainé, noyé dans cette gomme d'enrobage.

[0014] L'invention concerne un produit renforcé, utilisable notamment pour le renforcement d'un article fini en caoutchouc, comportant un ou plusieurs fil(s) de renforcement, textile(s) ou métallique(s), ledit ou lesdits fil(s) étant recouverts d'une gaine comprenant une composition polymérique thermoplastique, le(s) fil(s) gainé(s) étant eux-mêmes noyé(s) dans une composition de caoutchouc dite gomme d'enrobage, caractérisé en ce que cette gomme d'enrobage est une composition à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé polysulfuré de formule générale (I)



dans laquelle :

n est un nombre supérieur ou égal à 2,

Z représente un atome O ou le groupe -N(H)- ,

et R₁ et R₂ représentent chacun un groupement hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

- [0015] Selon une variante préférée de l'invention, R₁ et R₂ représentent un radical alkylène comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone et encore plus préférentiellement R₁ et R₂ sont des alkylènes en C1-C7.
- [0016] Avantagement, n représente un nombre allant de 2 à 6, plus préférentiellement de 2 à 4.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, Z représente un atome O et plus préférentiellement le composé polysulfuré consiste en 1,8-dioxa-4,5-dithiacyclotridecane-9,13-dione.
- [0018] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, Z représente un groupe -N(H)- et plus préférentiellement le composé polysulfuré consiste en 1,2-dithia-5,11-diazacyclotridecane-6,10-dione.
- [0019] Avantagement le taux du composé polysulfure de formule générale (I) dans la composition est compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence allant de 0,5 à 5 pce, de préférence allant de 0,5 à 3 pce.
- [0020] Préférentiellement, la composition de la gomme d'enrobage comprend au moins un accélérateur de vulcanisation choisi dans le groupe constitué par la diphenyle guanidine (DPG), la triphenyle guanidine (TPG), la diorthotolyl guanidine (DOTG), la o-tolylbiguanide (OTBG), le disulfure de benzothiazole (MBTS), le disulfure de tetraméthylthiurame (TMTD), le disulfure de tetrabenzylthiurame (TBzTD), le dibenzylthiocarbamate de zinc (ZBEC), le zinc N,N'-diméthylcarbamo-dithioates (ZDMC), le zinc N,N'-diéthylcarbamo-dithioates (ZDEC), le zinc N,N'-dibutylcarbamo-dithioates (ZDBC), le zinc N,N'-dibenzylcarbamo-dithioates (ZDBC), le zinc isopropylxanthate (ZIX), et leurs mélanges.
- [0021] Selon une variante préférée de l'invention, la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de retardateur de vulcanisation.

- [0022] Avantageusement, la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de soufre élémentaire ou en comprend moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce.
- [0023] Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de sel de cobalt.
- [0024] Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de promoteur d'adhésion.
- [0025] De préférence, l'élastomère diénique de la composition de la gomme d'enrobage comprend majoritairement un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, le polyisoprène de synthèse ou un mélange de ces derniers.
- [0026] De préférencet, la composition de la gomme d'enrobage comprend de 60 à 100 pce, de préférence de 70 à 100 pce d'un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, le polyisoprène de synthèse ou un mélange de ces derniers, et plus préférentiellement la composition de la gomme d'enrobage comprend de 80 à 100 pce, de préférence de 90 à 100 pce d'un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, le polyisoprène de synthèse ou un mélange de ces derniers.
- [0027] Avantageusement la composition de la gomme d'enrobage comprend de 20 à 80 pce, de préférence de 30 à 70 pce, de charge renforçante, plus préférentiellement de 35 à 60 pce de charge renforçante, et encore plus préférentiellement de 40 à 55 pce de charge renforçante.
- [0028] Selon une variante de réalisation préférée de l'invention, la composition de la gomme d'enrobage comprend du noir de carbone comme charge majoritaire.
- [0029] Selon une autre variante de réalisation préférée de l'invention, la composition de la gomme d'enrobage comprend de la silice comme charge majoritaire.
- [0030] De préférence, le ou les fils de renforcement sont des fils métalliques.
- [0031] Préférentiellement le(s) fil(s) gainé(s) est revêtu d'une colle, de préférence d'une colle Résorcinol-Formaldéhyde-Latex.
- [0032] L'invention concerne également un pneumatique comprenant un produit renforcé tel que défini ci-dessus, de préférence au moins dans une nappe choisie parmi les nappes de renforcement du sommet et les nappes de carcasse.
- [0033] Parmi ces pneumatiques, l'invention concerne notamment des pneumatiques 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. Egalement, le produit renforcé de l'invention peut être utilisé pour la fabrication de courroies de caoutchouc ou encore pour des bandes transporteuses telles que des tapis roulants.
- [0034] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la des-

cription et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures relatives à ces exemples qui schématisent :

- [0035] – [Fig 1] en coupe radiale, un bandage pneumatique à armature de carcasse radiale conforme à l'invention, incorporant dans sa ceinture ou dans sa carcasse un produit renforcé selon l'invention (figure 1)
- [Fig 2] en coupe transversale, un exemple d'un produit renforcé selon l'invention, sous forme de 3 câbles individuellement recouverts d'une gaine, et noyés ensemble dans la composition d'enrobage (figure 2) ;
- [Fig 3] en coupe transversale, un autre exemple d'un produit renforcé conforme à l'invention, sous forme de 3 groupes de câbles, chaque groupe de câbles étant recouvert d'une gaine, les trois groupes de câbles, gainés, étant noyés dans la composition d'enrobage (figure 3) ;
- [Fig 4] en coupe transversale, un autre exemple d'un produit renforcé conforme à l'invention, sous forme d'une bandelette de 3 câbles recouverts d'une même gaine et noyés dans la composition d'enrobage (figure 4) ;
- [Fig 5] en coupe transversale, un autre exemple d'un produit renforcé conforme à l'invention, sous forme d'une bandelette de 3 groupes de câbles recouverts d'une même gaine et noyés dans la composition d'enrobage (figure 5).

Description détaillée

- [0036] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des % en masse.
- [0037] L'abréviation "pce" (usuellement "phr" en anglais) signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère ou caoutchouc (du total des élastomères si plusieurs élastomères sont présents).
- [0038] D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).
- [0039] Le produit renforcé de l'invention dit aussi « semi-fini renforcé », « renfort composite » est donc un renfort gainé, c'est-à-dire recouvert d'une gaine, puis noyé dans une composition dite d'enrobage, en caoutchouc, à l'état cru ou cuit (réticulé). Il a pour caractéristique essentielle de comporter au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) fil(s) de renforcement, textile(s) ou métallique(s), ainsi qu'une composition spécifique dite couche de gainage ou gaine, qui recouvre, enrobe individuellement ledit fil ou collectivement plusieurs fils, formant un renfort gainé. Ce renfort gainé est ensuite lui-

même noyé dans une composition de caoutchouc, dite composition d'enrobage ou gomme d'enrobage. La structure de ce produit renforcé de l'invention est décrite en détail ci-après.

- [0040] Par l'expression «composition à base de» il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants de base utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition, ou lors de la cuisson ultérieure, modifiant la composition telle qu'elle est préparée au départ. Ainsi les compositions telles que mises en œuvre pour l'invention peuvent être différentes à l'état non réticulé et à l'état réticulé.
- [0041] Lorsqu'on fait référence à un composé « majoritaire », on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un polymère majoritaire est le polymère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des polymères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul polymère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux polymères, le polymère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des polymères. Au contraire, un composé « minoritaire » est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type.
- [0042] 1- Renfort gainé
- [0043] Fil de renforcement
- [0044] Dans la présente demande, on entend de manière générale par fil de renforcement ("reinforcing thread") 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. Lorsqu'il est de forme circulaire, son diamètre est de préférence inférieur à 5 mm, plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,1 à 2 mm.
- [0045] Ce fil de renforcement peut prendre toute 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'un ruban élémentaire, d'un film, d'une fibre multifilaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 μm), d'un retors textile formé de plusieurs fibres retordues ensemble, d'un câble textile ou métallique formé de plusieurs fibres ou monofilaments câblés ou retordus ensemble, ou encore d'un assemblage, une rangée de fils comportant

plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câbles regroupés ensemble.

[0046] Dans la présente demande, on entend de manière générale par renfort filaire ou renfort gainé, un ou plusieurs fil(s) de renforcement recouvert(s) d'une gaine.

[0047] Selon un mode de réalisation préférentiel, le renfort filaire utile aux besoins de l'invention peut donc se présenter sous la forme d'un seul fil de renforcement, recouvert dans sa gaine, pour constituer un fil composite unitaire gainé, noyé dans la composition d'enrobage spécifique de l'invention.

[0048] Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le renfort filaire utile aux besoins de l'invention peut aussi se présenter sous la forme de plusieurs fils de renforcement (monofilaments, rubans, films, fibres, retors ou câbles) regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas. Ces fils de renforcement sont alors collectivement recouverts dans leur gaine puis noyés dans la composition d'enrobage spécifique de l'invention, pour constituer un produit renforcé selon l'invention, par exemple une bande, bandelette, un tissu composite en caoutchouc de diverses formes telle que ceux usuellement rencontrés dans la structure des pneumatiques. A titre d'exemples préférentiels de produit renforcés conformes à l'invention, on citera particulièrement les tissus constituant les nappes d'armature de carcasse, les nappes sommet de protection, les nappes sommet de frettage ou les nappes sommet de travail présentes dans les ceintures des pneumatiques.

[0049] Selon un mode de réalisation préférentiel, le fil de renforcement est un fil de renforcement métallique.

[0050] Par métallique, on entend par définition un fil (ou monofilament) constitué majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. Chaque monofilament est préférentiellement en acier, plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone désigné ci-après par "acier au carbone", ou encore en acier inoxydable (par définition, acier comportant au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer). Lorsqu'un acier au carbone est utilisé, sa teneur en carbone (% en poids d'acier) est de préférence comprise entre 0,2% et 0,9%. On utilise de préférence un acier du type steel cord à résistance normale (dit "NT" pour "Normal Tensile ") ou à haute résistance (dit "HT" pour "High Tensile ") dont la résistance en traction (Rm) est de préférence supérieure à 2000 MPa, plus préférentiellement supérieure à 2500 MPa et inférieure à 3000 MPa (mesure effectuée en traction selon la norme ISO 6892 de 1984). L'acier peut être revêtu d'une couche adhésive telle que du laiton ou du zinc.

[0051] Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le fil de renforcement est un fil textile, constitué d'une matière polymérique synthétique ou naturelle, voire d'une matière minérale. A titre d'exemples, on peut citer notamment les fils de renforcement en alcool polyvinylique (PVA), polyamide aliphatique (e.g. polyamides 4-6, 6, 6-6, 11

ou 12), polyamide aromatique (ou "aramide"), polyamide-imide, polyimide, polyester (e.g. PET, PEN), polyester aromatique, polyéthylène, polypropylène, polycétone, cellulose, rayonne, viscosse, polyphénylène benzobisoxazole (PBO), verre, carbone ou encore céramique.

[0052] Gaine

[0053] Le renfort filaire décrit ci-dessous comprend une gaine, également appelée couche de gainage. Ce type de gaine est bien connu de l'homme du métier. Pour les besoins de l'invention, la gaine comprend une composition polymérique thermoplastique. Dans un mode de réalisation, la gaine comprend une unique couche de la composition polymérique thermoplastique. En variante, la gaine comprend plusieurs couches, au moins l'une d'entre elles comprenant une composition polymérique thermoplastique.

[0054] Par composition polymérique thermoplastique, on entend une composition comprenant au moins un polymère ayant les propriétés d'un polymère thermoplastique. La composition peut éventuellement comprendre, en complément, d'autres polymères thermoplastiques, des élastomères et d'autres composants non polymériques.

[0055] Parmi les polymères thermoplastiques utiles à la préparation de la gaine, on choisira par exemple et de manière préférentielle un polymère thermoplastique choisi préférentiellement dans le groupe constitué par les polyamides, les polyesters et les polyimides, plus particulièrement dans le groupe constitué par les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate). Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Ce polymère thermoplastique est préférentiellement un polyamide aliphatique, plus préférentiellement un polyamide 6, 6-6 ou un polyamide 11.

[0056] Les élastomères pouvant être utilisés dans la composition thermoplastique de la gaine peuvent être préférentiellement de deux types : les élastomères thermoplastiques styréniques et les élastomères diéniques fonctionnalisés. Ces deux types d'élastomères sont décrits ci-dessous.

[0057] Les élastomères thermoplastiques styréniques (en abrégé "TPS") sont des élastomères thermoplastiques se présentant sous la forme de copolymères blocs à base de styrène. De structure intermédiaire entre polymères thermoplastiques et élastomères, ils sont constitués de manière connue de séquences rigides polystyrène reliées par des séquences souples élastomère, par exemple polybutadiène, polyisoprène ou poly(éthylène/butylène). C'est la raison pour laquelle, de manière connue, les copolymères TPS se caractérisent généralement par la présence de deux pics de transition vitreuse, le premier pic (température la plus basse, négative) étant relatif à la séquence

élastomère du copolymère TPS, le second pic (température la plus haute, positive, typiquement aux alentours de 80°C ou plus) étant relatif à la partie thermoplastique (blocs styrène) du copolymère TPS. Ces élastomères TPS sont souvent des élastomères triblocs avec deux segments rigides reliés par un segment souple. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement, en étoile ou branchés. Ces élastomères TPS peuvent être aussi des élastomères diblocs avec un seul segment rigide relié à un segment souple. Typiquement, chacun de ces segments ou blocs contient au minimum plus de 5, généralement plus de 10 unités de base (par exemple unités styrène et unités isoprène pour un copolymère blocs styrène/ isoprène/ styrène). En cela, bien entendu, ils ne doivent pas être confondus avec des élastomères copolymères diéniques statistiques tels que par exemple des caoutchoucs SIR (copolymères styrène-isoprène) ou SBR (copolymères styrène-butadiène) qui de manière bien connue n'ont aucun caractère thermoplastique.

- [0058] Le TPS utile à la préparation de la gaine, est de préférence insaturé. Par élastomère TPS insaturé, on entend par définition et de manière bien connue un élastomère TPS qui est pourvu d'insaturations éthyléniques, c'est-à-dire qui comporte des doubles liaisons carbone-carbone (conjuguées ou non) ; réciproquement, un élastomère TPS dit saturé est bien entendu un élastomère TPS qui est dépourvu de telles doubles liaisons.
- [0059] De préférence également, le TPS utile à la préparation de la gaine, est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes ou fonctions époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide. Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, cet élastomère TPS est un élastomère époxydé, c'est-à-dire porteur d'un ou plusieurs groupes époxydes.
- [0060] De préférence, le TPS utile à la préparation de la gaine, est choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs styrène/ butadiène (SB), styrène/ isoprène (SI), styrène/ butadiène/ butylène (SBB), styrène/ butadiène/ isoprène (SBI), styrène/ butadiène/ styrène (SBS), styrène/ butadiène/ butylène/ styrène (SBBS), styrène/ isoprène/ styrène (SIS), styrène/ butadiène/ isoprène/ styrène (SBIS) et les mélanges de ces copolymères. De nombreux élastomères TPS sont disponibles dans le commerce. Comme exemple de SBS insaturé et époxydé, on peut citer le "Epofriend" connu et disponible commercialement auprès de la société Daicel.
- [0061] Parmi les élastomères utiles à la préparation de la gaine, on choisira par exemple et de manière préférentielle un élastomère diénique fonctionnalisé, ledit élastomère étant porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes ou fonctions époxyde, carboxyle, anhydride ou ester d'acide. Préférentiellement, les groupes fonctionnels sont des groupes époxydes, c'est-à-dire que l'élastomère diénique est un élastomère diénique époxydé.
- [0062] Parmi les poly (p phénylène éther) (ou PPE) utiles à la préparation de la gaine, on

choisira par exemple et de manière préférentielle un PPE choisi dans le groupe constitué par les poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthyl-co-2,3,6-triméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,3,6-triméthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diéthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-éthyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dipropyl-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-propyl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dilauryl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-diméthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(1,6-diéthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthoxy-6-éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthyl-6-stéaryloxy-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dichloro-1,4-phénylène-éther), poly(2-méthyl-6-phényl-1,4-phénylène-éther), poly(2-éthoxy-1,4-phénylène-éther), poly(2-chloro-1,4-phénylène-éther), poly(2,6-dibromo-1,4-phénylène-éther), poly(3-bromo-2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther), leurs copolymères respectifs, et les mélanges de ces homopolymères ou copolymères. Selon un mode de réalisation particulier et préférentiel, le PPE utilisé est le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène-éther) également dénommé parfois polyphénylène oxyde (ou, en abrégé, "PPO"). De tels PPE ou PPO commercialement disponibles sont par exemple les PPE de dénomination "Xyron S202" de la société Asahi Kasei, ou les PPE de dénomination "Noryl SA120" de la société Sabic.

- [0063] De préférence, selon sa composition précise, la gaine comprenant une composition polymérique thermoplastique telle que décrite ci-dessus peut être auto adhérente, c'est-à-dire que sa composition peut être telle qu'elle présente une très bonne adhésion à la composition de caoutchouc environnante, sans nécessiter l'utilisation d'une colle. Ce type de composition polymérique thermoplastique comme gaine auto adhérente est décrit dans les demandes WO2010/136389, WO2010/105975, WO2011/012521, WO2011/051204, WO2012/016757, WO2012/038340, WO2012/038341, WO2012/069346, WO2012/104279, WO2012/104280, WO2012/104281, WO2013/117474 et WO2013/117475.
- [0064] Alternativement et avantageusement également, la gaine est revêtue d'une couche d'adhésion (colle) entre la gaine et la matrice d'élastomère. La colle utilisée est par exemple du type RFL (Résorcinol-Formaldéhyde-Latex) ou par exemple, telle que décrite dans les publications WO2013017421, WO2013017422, WO2013017423.
- [0065] 2 – Composition d'enrobage
- [0066] Elastomère diénique
- [0067] La composition d'enrobage du produit renforcé de l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques.

[0068] Par élastomère (ou « caoutchouc », les deux termes étant considérés comme synonymes) du type "diénique", on rappelle ici que doit être compris de manière connue un (on entend un ou plusieurs) 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).

[0069] Les élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

[0070] Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions selon l'invention:

- [0071] a. tout homopolymère pouvant être obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;
- b. tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;
- c. un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;
- d. un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

[0072] Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

[0073] A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le

2-méthyl-1,3-butadiène (ou isoprène), les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, l'aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

[0074] Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778, US 6 013 718 et WO 2008/141702), des groupes alkoxy silane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés. Ces élastomères fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des élastomères non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un élastomère fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un élastomère couplé et/ou étoilé à l'étain (décrit dans WO 11/042507), ce dernier représentant un taux compris de 5 à 50%, par exemple de 25 à 50%.

[0075] Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particu-

lièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -60°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

[0076] En résumé, l'élastomère diénique de la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, 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), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés. Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans 1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -10°C et -55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis 1,4.

[0077] Selon un mode de réalisation préférentiel particulier, l'élastomère diénique est un élastomère majoritairement isoprénique (c'est-à-dire dont la fraction massique d'élastomère isoprénique est la plus grande, comparée à la fraction massique des autres élastomères). Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homo-

polymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR) qui peut être plastifié ou peptisé, les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis 1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis 1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. Préférentiellement selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est de plus de 50 pce (c'est-à-dire de 50 à 100 pce), plus préférentiellement d'au moins 60 pce (c'est-à-dire de 60 à 100 pce), de manière plus préférentielle d'au moins 70 pce (c'est-à-dire de 70 à 100 pce), plus préférentiellement encore d'au moins 80 pce (c'est-à-dire de 80 à 100 pce) et de manière très préférentielle d'au moins 90 pce (c'est-à-dire de 90 à 100 pce). En particulier selon ce mode de réalisation, le taux d'élastomère diénique isoprénique est très préférentiellement de 100 pce.

[0078] Charge renforçante

[0079] La composition selon l'invention comprend une charge renforçante. 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 tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, de l'alumine, ou encore un coupage de ces deux types de charge.

[0080] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

[0081] Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les demandes WO-A-2006/069792, WO-A-2006/069793, WO-A-2008/003434 et WO-A-2008/003435.

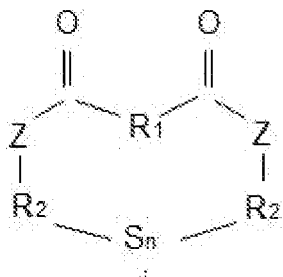
[0082] La composition peut contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi

qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A 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, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

- [0083] L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la silice décrite précédemment, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche de 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.
- [0084] Ces compositions peuvent optionnellement également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents, bien connus de l'homme de l'art, étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables. On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).
- [0085] L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.
- [0086] De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est de 20 à 80 pce, plus préférentiellement de 30 à 70 pce, de manière très préférentielle, de 35 à 60 pce, mieux de 40 à 55 pce. En dessous de 20 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en rigidité en fonction de l'application souhaitée tandis qu'au-dessus de 80 pce de charge, la composition pourrait être moins performante en résistance au roulement.
- [0087] Par charge renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend

par charge renforçante majoritaire toute charge renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%.

- [0088] Selon un mode de réalisation, la composition comprend du noir de carbone comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec de la silice, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de noir est préférentiellement compris dans un domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 30 à 70 pce, plus préférentiellement de 35 à 60 pce, mieux de 40 à 55 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de silice est préférentiellement inférieur à 10 pce, et plus préférentiellement de 0 pce.
- [0089] Selon un autre mode de réalisation, la composition comprend de la silice comme charge majoritaire, en coupage éventuel avec du noir de carbone, comme charge minoritaire. Dans ce cas, le taux de silice est préférentiellement compris dans un domaine allant de 20 à 80 pce, de préférence de 30 à 70 pce, plus préférentiellement de 35 à 60 pce, mieux de 40 à 55 pce. Dans ce mode de réalisation, le taux de noir est préférentiellement inférieur à 10 pce, et plus préférentiellement inférieur à 5 pce.
- [0090] Système de réticulation
- [0091] Comme vu précédemment, la composition de l'invention comprend au moins un composé polysulfuré de formule générale (I)



dans laquelle :

n est un nombre supérieur ou égal à 2,

Z représente un atome O ou le groupe -N(H)- ,

et R₁ et R₂ représentent chacun un groupement hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

- [0092] Le composé polysulfuré de formule générale (I) peut être un agent de réticulation. Il peut avantageusement remplacer le soufre élémentaire utilisé usuellement en réticulation. Il peut également être utilisé en complément d'un système de réticulation, comme agent anti-réversion.
- [0093] Par « groupement hydrocarboné divalent », on entend au sens de la présente invention un groupement comprenant des atomes de carbone et d'hydrogène. Le groupement hydrocarboné peut être éventuellement ramifié, notamment substitué par

des groupements alkyles en C1-C6, par le phényle et/ou par le benzyle. Le groupement hydrocarboné peut également et préférentiellement être linéaire, c'est-à-dire qu'il n'est pas ramifié. Il peut être aussi cyclique. Il peut éventuellement comprendre une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone.

- [0094] Préférentiellement dans la formule générale (I), les radicaux R₁ et R₂ représentent respectivement un radical alkylène comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 1 à 7 atomes de carbone.
- [0095] De préférence, n représente un nombre compris dans un domaine allant de 2 à 6, plus préférentiellement de 2 à 4.
- [0096] Les composés polysulfurés de formule générale (I), y compris leurs variantes préférées, peuvent être des mélanges de composés de formule générale (I) auquel cas les indices n sont des valeurs moyennes. Ces indices peuvent donc être des nombres entiers comme des nombres fractionnaires. Egalement, le composé polysulfuré peut se présenter sous forme d'un mélange de forme cyclique et non cyclique.
- [0097] Préférentiellement, la composition présente un taux de composé polysulfuré de formule générale (I) compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence allant de 0,5 à 5 pce, et plus préférentiellement de 0,5 à 3 pce.
- [0098] Dans le système de réticulation comprenant le composé polysulfuré décrit ci-dessus, système de réticulation de base de l'invention, peuvent venir s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers co-agents de réticulation connus de l'homme du métier.
- [0099] Ces co-agents, optionnels, peuvent être des activateurs de vulcanisation, des accélérateurs de vulcanisation, bien connus de l'homme du métier.
- [0100] A titre d'activateurs de vulcanisation, on peut citer l'oxyde de zinc et les dérivés d'acide stéarique. On entend par « dérivé d'acide stéarique », de l'acide stéarique ou un sel d'acide stéarique, tous deux étant bien connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de sel d'acide stéarique utilisable dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment le stéarate de zinc ou de magnésium.
- [0101] A titre d'accélérateurs de vulcanisation bien connus de l'homme du métier, on choisira de préférence dans le groupe constitué par les thiazoles, les sulfénamides, les guanidines, les amines, les aldéhyde-amines, les dithiophosphates, les xanthates, les thiurames, les dithiocarbamates et leurs mélanges. En particulier, on préfère pour la présente invention, le benzothiazyl-2-cyclohexyl sulfénamide (CBS), le benzothiazyl-dicyclohexy-1 sulfénamide (DCBS), le benzothiazoyl-2-tert.-butyl sulfénamide (TBBS), le 2-mercaptobenzothiazole (MBT), le disulfure de benzothiazole (MBTS), le sel de zinc ou de sodium de 2-mercaptobenzothiazole (ZMBT), le morpholide de ben-

zothiazyl-2-sulfène (MBS), la diphényle guanidine (DPG), la triphényle guanidine (TPG), la diorthotolyl guanidine (DOTG), la o-tolylbiguanide (OTBG), le disulfure de benzothiazole (MBTS), le disulfure de tetraméthylthiurame (TMTD), le disulfure de tetrabenzylthiurame (TBzTD), le dibenzylthiocarbamate de zinc (ZBEC), le zinc N,N'-diméthylcarbomodithioates (ZDMC), le zinc N,N'-diéthylcarbomodithioates (ZDEC), le zinc N,N'-dibutylcarbomodithioates (ZDBC), le zinc N,N'-dibenzylcarbomodithioates (ZDBC), le zinc isopropylxanthate (ZIX) et leurs mélanges. De manière plus préférentielle, l'accélérateur de vulcanisation est TBzTD.

- [0102] Selon un mode de réalisation préféré, la composition d'enrobage comprend un accélérateur de vulcanisation complémentaire, différent de l'accélérateur précédent, décrit ci-dessus, choisi dans le groupe constitué par le benzothiazyl-2-cyclohexyl sulfénamide (CBS), le benzothiazyl-dicyclohexyl-1 sulfénamide (DCBS), le benzothiazyl-2-tert.-butyl sulfénamide (TBBS), le 2-mercaptobenzothiazole (MBT), le disulfure de benzothiazole (MBTS), le sel de zinc ou de sodium de 2-mercaptobenzothiazole (ZMBT), le morpholide de benzothiazyl-2-sulfène (MBS). De manière plus préférentielle, on choisira des sulfénamides et encore plus préférentiellement le CBS.
- [0103] L'homme du métier sait ajuster le taux de ces co-agents, activateurs et accélérateurs notamment de réticulation dans la composition de l'invention en fonction des différents constituants de cette composition et en fonction de l'utilisation de la composition.
- [0104] Egalement à titre de co-agent de réticulation, de manière usuelle dans les compositions d'enrobage, un retardateur de vulcanisation est utilisé, afin de permettre la sulfuration du renfort avant que le soufre ne soit consommé par la vulcanisation. Ce retardateur est bien connu de l'homme du métier, on citera par exemple le N-cyclohexylthiophtalimide (en abrégé « CTP ») commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par la société Lanxess, le N-(trichlorométhylthio)benzène-sulfonamide commercialisé sous dénomination « Vulkalent E/C » par Lanxess, ou encore l'anhydride phtalique commercialisé sous dénomination « Vulkalent B/C » par Lanxess. Dans la composition d'enrobage du produit renforcé de l'invention, on n'utilise de préférence aucun retardateur de vulcanisation, simplifiant ainsi le mélange et diminuant le coût.
- [0105] Les compositions d'enrobage pour les besoins de l'invention peuvent contenir du soufre élémentaire, de manière complémentaire au composé polysulfuré. Cependant de manière préférentielle pour tirer tout le bénéfice de l'invention, les compositions d'enrobage ne comprennent pas de soufre élémentaire ou en comprennent moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce.
- [0106] Autres additifs
- [0107] La composition d'enrobage du produit renforcé selon l'invention comporte option-

également aux groupements représentés ci-dessus.

[0115] Fabrication de la composition d'enrobage

[0116] Les compositions de caoutchouc formant la gomme d'enrobage sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant par exemple deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

[0117] Un procédé utilisable pour la fabrication de telles compositions de caoutchouc comporte par exemple et de préférence les étapes suivantes :

[0118] - dans un mélangeur, incorporer à l'élastomère diénique et la charge renforçante et les éventuels autres ingrédients de la composition à l'exception du système de réticulation, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C ;

[0119] - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;

[0120] - incorporer ensuite le système de réticulation ;

[0121] - malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C ;

[0122] - extruder ou calandrer la composition de caoutchouc ainsi obtenue.

[0123] 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, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de réticulation 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 min.

[0124] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore calandree ou extrudée sous la forme d'une feuille ou d'un profilé de caoutchouc utilisable directement comme gomme d'enrobage d'un renfort gainé, c'est-à-dire d'un (ou plusieurs) fil(s) de renforcement, textile(s) ou métallique(s) ledit ou lesdits fils étant recouverts dans une gaine, comme décrit précédemment.

[0125] La réticulation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, 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 réticulation adopté et de la cinétique de réticulation de la composition considérée.

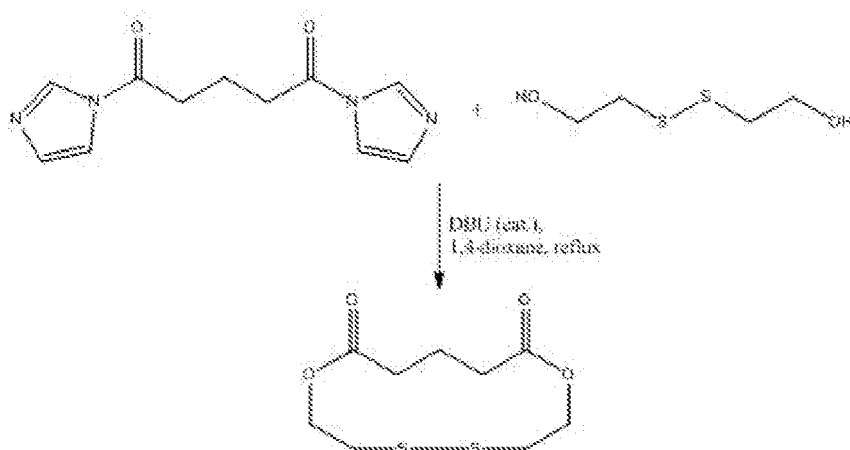
Exemples

- [0126] 1 – Exemples de produits renforcés conformes à l'invention
- [0127] [fig.1] La figure 1 annexée représente un pneumatique conforme à un premier mode de réalisation de l'invention et désigné par la référence générale 10. Le pneumatique 10 est sensiblement de révolution autour d'un axe sensiblement parallèle à la direction axiale. Le pneumatique 10 est ici destiné à un véhicule de tourisme ou un véhicule poids lourd tel qu'un camion.
- [0128] Le pneumatique 10 comporte un sommet 12 comprenant une armature de sommet 14 comprenant une armature de travail 15 comprenant deux nappes de travail 16, 18 d'éléments de renfort et une armature 17 de frettage comprenant une nappe de frettage 19. L'armature de sommet 14 est surmontée d'une bande de roulement 20. L'armature de frettage 17, ici la nappe de frettage 19, est radialement intercalée entre l'armature de travail 15 et la bande de roulement 20.
- [0129] Deux flancs 22 prolongent le sommet 12 radialement vers l'intérieur. Le pneumatique 10 comporte en outre deux bourrelets 24 radialement intérieurs aux flancs 22 et comportant chacun une structure annulaire de renfort 26, en l'occurrence une tringle 28, surmontée d'une masse de gomme 30 de bourrage, ainsi qu'une armature de carcasse radiale 32. L'armature de sommet 14 est radialement intercalée entre l'armature de carcasse 32 et la bande de roulement 20. Chaque flanc 22 relie chaque bourrelet 24 au sommet 14.
- [0130] L'armature de carcasse 32 comporte de préférence une seule nappe de carcasse 34 d'éléments de renfort textiles radiaux. L'armature de carcasse 32 est ancrée à chacun des bourrelets 24 par un retournement autour de la tringle 28 de manière à former dans chaque bourrelet 24 un brin aller 38 s'étendant depuis les bourrelets 24 à travers les flancs 22 jusque dans le sommet 12, et un brin retour 40, l'extrémité radialement extérieure 42 du brin retour 40 étant radialement à l'extérieur de la structure annulaire de renfort 26. L'armature de carcasse 32 s'étend ainsi depuis les bourrelets 24 à travers les flancs 22 jusque dans le sommet 12. Dans ce mode de réalisation, l'armature de carcasse 32 s'étend également axialement au travers du sommet 12.
- [0131] Chaque nappe de travail 16, 18 forme un produit renforcé 21 selon l'invention comprenant des éléments de renfort 44 formant un angle allant de 15° et 40°, de préférence allant de 20° à 30° et ici égal à 26° avec la direction circonférentielle du pneumatique 10. Les éléments de renfort 44 sont croisés d'une nappe de travail par rapport à l'autre.

- [0132] La nappe de frettage 19 comprend des éléments de renfort textiles de frettage formant un angle au plus égal à 10°, de préférence allant de 5° à 10° avec la direction circonférentielle du pneumatique 10. En l'espèce, les éléments de renfort textiles de frettage sont des retors réalisés dans un matériau thermorétractile, ici en polyamide 66, chaque retors consistant en deux filés de 140 tex qui ont été retordus ensemble (sur câbleuse directe) à 250 tours/mètre, dont le diamètre est égal à environ 0,66 mm. La contraction thermique CT de chaque élément de renfort textile de frettage est égale à environ 7%.
- [0133] Les nappes de travail 16, 18, de frettage 19 et de carcasse 34 comprennent une matrice d'élastomère 23 dans laquelle sont noyés les éléments de renfort de la nappe correspondante. Les compositions de caoutchouc des matrices d'élastomère 23 des nappes de travail 16, 18, de frettage 19 et de carcasse 34 peuvent être des compositions conventionnelles pour l'enrobage d'éléments de renfort comprenant de façon classique un élastomère diénique, par exemple du caoutchouc naturel, une charge renforçante, par exemple du noir de carbone et/ou de la silice, un système de réticulation, par exemple un système de vulcanisation, de préférence comprenant du soufre, de l'acide stéarique et de l'oxyde de zinc, et éventuellement un accélérateur et/ou un retardateur de vulcanisation et/ou divers additifs. Au moins l'une des nappes comprenant un produit renforcé comprend un produit renforcé selon l'invention. A ce titre, cette nappe comprend une composition d'enrobage 23 spécifique de l'invention, c'est-à-dire une composition telle que définie ci-avant et ci-après pour les besoins de l'invention.
- [0134] [fig.2]
- [0135] [fig.3]
- [0136] [fig.4]
- [0137] [fig.5]
- [0138] Les figures 2 à 5, représentent divers modes de réalisation de l'invention, c'est-à-dire divers agencements de produits renforcés 21 selon l'invention. Les éléments de renfort (un ou plusieurs fils) 44 du produit renforcé 21 sont agencés côte à côte selon une direction principale. Les éléments de renfort 44 s'étendent parallèlement les uns aux autres. Chaque élément de renfort 44 comprend au moins un élément filaire 46. Chaque élément de renfort 44 comprend également au moins une gaine 48 revêtant l'élément filaire 46 et comprenant au moins une couche 50 d'une composition polymérique thermoplastique. Le renfort gainé 44 est noyé dans une composition d'enrobage 23.
- [0139] La gaine 48 comprend une unique couche 50 de la composition polymérique thermoplastique qui peut comprendre un polymère thermoplastique, un élastomère diénique fonctionnalisé, un poly (p-phénylène éther) ou un mélange de ces matériaux. Ici la composition polymérique thermoplastique comprend un polymère thermoplastique, par exemple du polyamide 66. Optionnellement, la composition polymérique thermo-

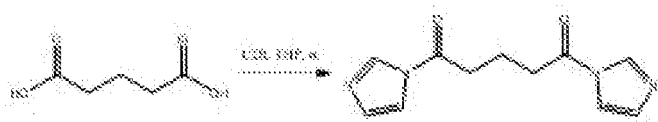
plastique pourra comprendre un élastomère diénique fonctionnalisé, par exemple un thermoplastique styrénique comprenant une fonction époxyde, carbonyl, anhydride ou ester et/ou un poly-p-phénylène ether. La gaine 48 est revêtue d'une couche d'une colle d'adhésion (non représentée) entre la gaine 48 et la matrice d'élastomère 23.

- [0140] La différence entre les modes de réalisations présentés dans les figures 2 à 5 réside dans l'arrangement et/ou le nombre des câbles dans la gaine pour former le renfort gainé 44 utile au produit renforcé 21 de l'invention. Ainsi, le renfort gainé 44 est sous forme de 3 câbles individuellement recouverts d'une gaine, et noyés ensemble dans la composition d'enrobage dans la figure 2 ; sous forme de 3 groupes de câbles, chaque groupe de câbles étant recouvert d'une gaine, les trois groupes de câbles, gainés, étant noyés dans la composition d'enrobage dans la figure 3 ; sous forme d'une bandelette de 3 câbles, ici chacun constitué d'un monofilament, recouverts d'une même gaine et noyés dans la composition d'enrobage dans la figure 4 ; sous forme d'une bandelette de 3 groupes de câbles recouverts d'une même gaine et noyés dans la composition d'enrobage dans la figure 5.
- [0141] 2 – Utilisation du produit renforcé en pneumatique
- [0142] Le produit renforcé de l'invention précédemment décrit est notamment utilisable pour la fabrication de tout article fini ou produit semi-fini en caoutchouc, en particulier pour le renforcement de bandages pneumatiques de tous types de véhicules, en particulier véhicules tourisme ou véhicules industriels tels que Poids-lourd.
- [0143] Comme déjà indiqué précédemment, ce produit renforcé de l'invention peut se présenter sous des formes variées, sous une forme unitaire (avec un seul fil de renforcement) ou encore sous la forme d'une nappe, bande, bandelette ou d'un bloc de caoutchouc dans lesquels sont incorporés, par exemple par calandrage, plusieurs fils de renforcement textile(s) et/ou métallique(s). L'adhésion définitive entre le renfort filaire gainé et la gomme d'enrobage peut être obtenue à l'issue de la cuisson, de préférence sous pression, de l'article fini auquel est destiné le renfort filaire de l'invention.
- [0144] 3 – Exemple de composés polysulfurés
- [0145] La préparation des composés polysulfurés 1 et 2 tels qu'utilisés dans les exemples de composition est décrite ci-dessous.
- [0146] A/ Synthèse du composé polysulfuré 1 :
1,8-dioxa-4,5-dithiacyclotridecane-9,13-dione
- [0147] Le 1,8-dioxa-4,5-dithiacyclotridecane-9,13-dione est synthétisé selon le schéma ci-dessous et selon le protocole de synthèse suivant :



[0148] Synthèse du précurseur : 1,5-di(1H-imidazol-1-yl)pentane-1,5-dione.

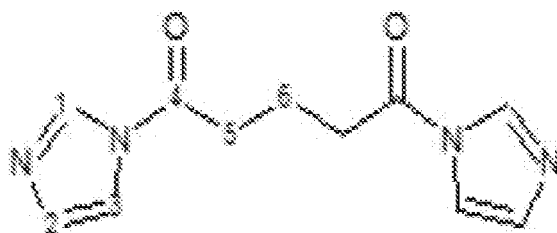
[0149] La synthèse de ce précurseur est décrite dans la littérature notamment dans Synth. Commun. 1985, 15, 1159-1164 ; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1996, 2673-2679 ; J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 6428-6429, selon le schéma réactionnel suivant :



[0150] L'acide glutarique (5.00g; 38 mmol) est solubilisée dans le THF anhydre (20 mL). Le 1,1'-carbonyldiimidazole (16.57g; 102 mmol) dans le THF anhydre (80 mL) est ajouté au mélange. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 4h. Le précipité est filtré et lavé par l'éther de pétrole et séché à l'air.

[0151] Un solide blanc (8.267 g, 35.60 mmol, rendement 94%) du point de fusion 161-163°C (avec la décomposition) est obtenu.

[0152] La pureté molaire est supérieure à 87 % mol (RMN 1H).



N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	8.34	136.8
2	7.01	130.2
3	7.64	116.4
4	/	170.0
5	3.09	33.3
6	1.99	17.8

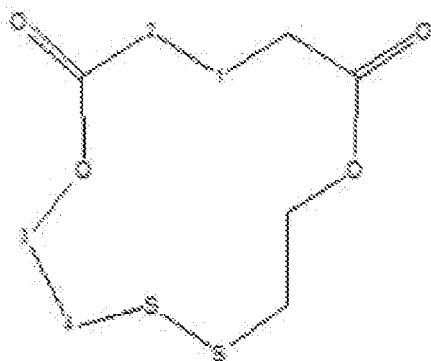
Solvant: DMSO

[0153] Synthèse du composé polysulfuré 1 : 1,8-dioxa-4,5-dithiacyclotridecane-9,13-dione

[0154] A une suspension de 1,5-di(1H-imidazol-1-yl)pentane-1,5-dione (8.264g; 35.6 mmol) dans le 1,4-dioxane anhydre (100 mL) est ajouté le 2-hydroxyethyl disulfide (5.49g; 35.6 mmol) à température ambiante sous l'agitation intense. La catalyses de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (3 gouttes) est ajouté au milieu réactionnel et le mélange est chauffé (Tbain = 80°C) pendant 15-20 heures. Après d'achèvement de la réaction le solvant est évaporé pour obtenir d'huile jaune (14 g) qui se cristallise rapidement à température ambiante. Le produit cru est traité pendant 2 heures à température ambiante par l'EtOH (50 mL) et filtré. Cette procédure est répétée 3 fois. Le précipité est séché sous vide à température ambiante (à 7×10^{-2} mbar).

[0155] Un solide blanc (7.611 g, 30.40 mmol, rendement 85%) du point de fusion 47-49°C est obtenu.

[0156] La pureté molaire est supérieure à 93 % mol (RMN 1H)

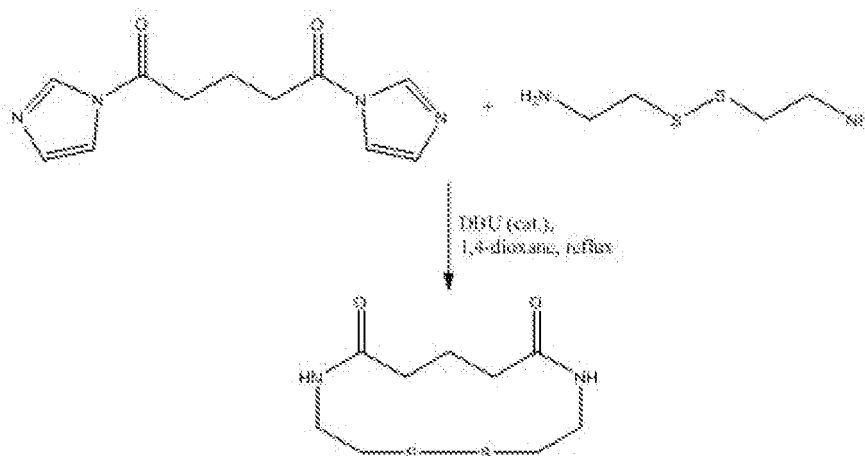


N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1.73	19.4
2	2.33	32.1
3	/	171.8
4	4.20	61.3
5	2.91	36.1

Solvant: DMSO

[0157] B/ Synthèse du composé polysulfuré 2 :
1,2-dithia-5,11-diazacyclotridecane-6,10-dione

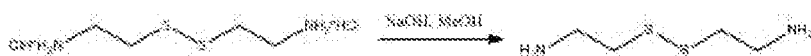
[0158] Le 1,2-dithia-5,11-diazacyclotridecane-6,10-dione est synthétisé selon le schéma réactionnel ci-dessous et selon le protocole de synthèse suivant :



[0159] La synthèse du précurseur : 1,5-di(1H-imidazol-1-yl)pentane-1,5-dione est réalisée comme décrit dans la partie A/

[0160] La synthèse du précurseur cystamine est réalisée à partir de cystamine dihydrochloride commerciale, tel que décrit dans la littérature, on citera notamment .Chin. J.

Chem. 2011, 29, 531-538 ; J. Organomet. Chem. 2005, 690, 2543-2547, selon le schéma réactionnel suivant :



[0161] Synthèse du composé polysulfuré 2 : 1,2-dithia-5,11-diazacyclotridecane-6,10-dione

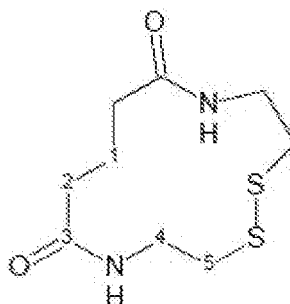
[0162] A une suspension de 1,5-di(1H-imidazol-1-yl)pentane-1,5-dione (8.05g; 34.7 mmol) dans le 1,4-dioxane anhydre (80 mL) est ajouté le cystamine (5.28g; 34.7 mmol) à température ambiante sous l'agitation intense. La catalyses de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (3 gouttes) est ajouté au milieu réactionnel et le mélange est chauffé à température d'ébullition pendant 18 heures. Après d'achèvement de la réaction le mélange réactionnel est dilue par l'eau (500 mL) et mélangé pendant 3 heures à température ambiante.

[0163] Le précipité amorphe est filtré et lavé par l'eau. Le produit est séché sous l'air à température ambiante.

[0164] Un solide jaune (7.778 g, rendement 90%) du point de fusion 196-197°C est obtenu.

[0165] La pureté molaire est supérieure a 95 % mol (RMN 1H).

Tableau d'attribution :



	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	1.68	20.8
2	2.03	34.3
3	/	172.8
4	3.28	37.6
5	2.76	37.3

Solvant : DMSO

[0166] C/ Synthèse du composé polysulfuré 3 : 1,2,3,4-tétrathieane

[0167] Le 1,2,3,4-tétrathiécane est synthétisé selon le schéma réactionnel ci-dessous et selon le protocole de synthèse suivant :



- [0168] A une solution de 1,6-hexanedithiol (8,0 g, 0,053 mol) dans l'éther éthylique (150 ml) à -3°C (température bain), est ajoutée pendant 60 minutes, goutte à goutte, une solution de S_2Cl_2 (7,19 g, 0,053 mmol) dans l'éther éthylique (80 ml). La température du milieu réactionnel est ramenée à température ambiante (à 23°C) sur 1,5 heures. Puis, le milieu est chauffé 1,5 heures à 30°C (température bain). Le précipité formé est filtré puis solubilisé dans le dichlorométhane (200 ml) à 40°C . Le dichlorométhane est évaporé sous pression réduite (1-2 mbar, $35-40^{\circ}\text{C}$).
- [0169] Après séchage du produit pendant 6 heures sous vide (1-2 mbar, 40°C), une huile très visqueuse est obtenue (8,61 g, rendement de 77%).
- [0170] La pureté molaire est supérieure à 98 % mol. (RMN ^1H).
- [0171] La distribution des x est suivante : 0,3% pour $x=2$; 1,2 % pour $x=3$; 98,5% pour $x > 4$



N°	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta \text{ }^{13}\text{C}$ (ppm)
1	$x=2 : 2,63 ; x=3 : 2,82 ; x=4+ : 2,90$	$x=2 : 38,5 ; x=3 : 38,5 ; x=4+ : 39,6$
2	1,74	28,5
3	1,42	27,5

- [0172] 4 – Exemple de compositions d'enrobage
- [0173] Pour les besoins de ces essais, des compositions de caoutchouc ont été préparées conformément à l'invention, dont les formulations sont données dans le tableau 1 ; le taux des différents produits est exprimé en pce (parties en poids pour cent parties en poids d'élastomère).
- [0174] Pour la fabrication de ces compositions, on a procédé de la manière suivante: on a introduit dans un mélangeur interne, dont la température initiale de cuve était d'environ 50°C , successivement la charge renforçante (noir de carbone), l'élastomère diénique, ainsi que les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation ; le mélangeur était ainsi rempli à environ 70% (% en volume). On a conduit alors un

travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape d'environ 3 à 5 min, jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" de 160°C. On a récupéré le mélange ainsi obtenu, on l'a refroidi puis on a incorporé le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 40°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant quelques minutes. Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques utilisables comme gomme d'enrobage pour les renforts filaires gainés selon l'invention.

[0175] Les compositions conformes à l'invention C1 et C2 ont été comparées à deux compositions témoin, T1 et T2, de formulation similaire préparées de manière identique, dont seul le système de réticulation diffère.

[0176] [Tableaux1]

Compositions	T1	T2	C1	C2
NR (1)	100	100	100	100
Silice (2)	45	45	45	45
Silane (3)	13	13	13	13
Soufre	1	-	-	-
Composé polysulfuré 1 (4)	-	-	5,75	-
Composé polysulfuré 2 (5)	-	-	-	5,71
Composé polysulfuré 3 (6)	-	4,87		-
Oxyde de zinc (7)	6	6	6	6
Acide stéarique (8)	2	2	2	2
6PPD (9)	2	2	2	2
Accélérateur (10)	0,75	0,75	0,75	0,75
Accélérateur (11)	2	2	2	2
Accélérateur (12)	2	2	2	2

- [0177]
1. Caoutchouc naturel
 2. Silice « Zeosil 1165MP » commercialisée par la société Solvay ;
 3. tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), TESPT, "SI69" commercialisé par la société Evonik 1,8-dithiacyclotetradecane 1,8-disulfide
 4. Composé polysulfuré 1 : 1,8-dioxa-4,5-dithiacyclotridecane-9,13-dione
 5. Composé polysulfuré 2 : 1,2-dithia-5,11-diazacyclotridecane-6,10-dione
 6. Composé polysulfuré 3 : 1,2,3,4-tétrathieane
 7. Oxyde de zinc de grade industriel – société Umicore ;
 8. Stéarine « Pristerene 4931 » de la société Uniqema ;

9. N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (Santoflex 6-PPD) de la société Flexsys ;
10. Diphenylguanidine
11. N-cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfénamide (« VULKACIT® » de la société Lanxess);
12. Tétrabenzylthiuram disulfide

[0178] Les propriétés de ces différentes compositions ont été évaluées et sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous.

[0179] Tests d'adhésion de la composition d'enrobage au renfort filaire

[0180] Pour tester l'adhésion de la composition d'enrobage sur un renfort filaire, on a réalisé une mesure selon la norme ASTM D2229.

[0181] Les compositions T1 et T2 (témoins) et C1 et C2 (conformes à l'invention) présentées au tableau 2 ci-dessous ont été associées à un renfort métallique laitonné constitué de 3 fils d'acier à 0,7 % de carbone, de 18/100e millimètres de diamètre avec un pas d'assemblage de 5 mm, le laiton comprenant 63% de cuivre. Le renfort est gainé, la gaine est en polyamide 6-6 d'environ 0,1 mm d'épaisseur en moyenne pour un diamètre de câble gainé d'environ 0,53 mm, et recouverte d'une colle RFL.

[0182] Ces associations ont été testées quant à l'adhésion de la composition d'enrobage au renfort, après cuisson de l'ensemble à 150°C et cuisson à 190°C. L'adhésion est évaluée par la mesure de la force d'arrachement du renfort hors de la gomme d'enrobage, cuite à 150°C dans un premier essai et cuite à 190°C dans un second essai.

[0183] Pour chaque essai, on effectue 10 mesures pour lesquelles on détermine une force moyenne d'arrachement, F_{moy} , correspondant à la moyenne des 10 valeurs.

[0184] Test de traction

[0185] Les propriétés mesurées sont les modules des compositions, tels qu'ils sont déterminés lors d'essais de traction. Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. 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) les allongements à la rupture (en %). Les mesures d'allongement à la rupture (notés AR) sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979), et également à 100°C . Les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa, rapportées à la déformation, sans unité) à 10 %, 100% ou à 300% d'allongement (notés MA10, MA100 et MA300) et les contraintes vraies à la rupture (en MPa) peuvent également être mesurées.

[0186]

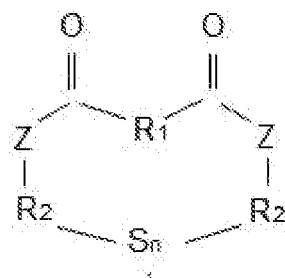
[Tableaux2]

Compositions	T1	T2	C1	C2
Après cuisson à 150°C Fmoy (N)	160	169	157	159
Allongement rupture (% , 23°C)	110	170	415	356
Contrainte rupture (MPa, 23°C)	8,8	17,4	25,5	22,3
Allongement rupture (% , 100°C)	97	89	356	276
Contrainte rupture (MPa, 100°C)	7,3	6,9	13,5	10,4
Après cuisson à 190°C Fmoy (N)	139	163	161	171
Allongement rupture (% , 23°C)	180	175	411	305
Contrainte rupture (MPa, 23°C)	12,7	14,9	24,4	18,8
Allongement rupture (% , 100°C)	115	118	324	281
Contrainte rupture (MPa, 100°C)	6,0	7,7	11,8	10,5

- [0187] On constate qu'il a été nécessaire d'appliquer une force d'arrachement équivalente après cuisson à 150°C, pour les compositions C1 et C2 conformes à l'invention que pour les compositions T1 et T2 mais que, de façon surprenante, les compositions C1 et C2 présentent une adhésion très significativement supérieure à celle de la composition T1, et identique, voire améliorée vis-à-vis de la composition T2.
- [0188] Après cuisson à 190°C, on constate le même phénomène avec de plus une force d'arrachement très supérieure pour les compositions C1 et C2 conformes à l'invention par rapport à la composition T1.
- [0189] De plus, les compositions conformes à l'invention C1 et C2 présentent de propriétés d'allongement à la rupture et de contrainte à la rupture très supérieures à chacune des compositions témoins T1 et T2. On constate de plus que ce phénomène apparaît aussi bien après cuisson à 150°C, qu'après cuisson à 190°C.
- [0190] Ainsi il est apparaît que les compositions conformes à l'invention qui comportent un composé polysulfuré de formule générale (I), permettent de façon surprenante non seulement de maintenir mais d'améliorer l'adhésion de la gomme d'enrobage au renfort lors d'une réticulation à haute température, tout en améliorant également significativement les propriétés à la rupture.

Revendications

[Revendication 1] Produit renforcé, utilisable notamment pour le renforcement d'un article fini en caoutchouc, comportant un ou plusieurs fil(s) de renforcement, textile(s) ou métallique(s), ledit ou lesdits fil(s) étant recouverts d'une gaine comprenant une composition polymérique thermoplastique, le(s) fil(s) gainé(s) étant eux-mêmes noyé(s) dans une composition de caoutchouc dite gomme d'enrobage, caractérisé en ce que cette gomme d'enrobage est une composition à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un composé polysulfuré de formule générale (I)



dans laquelle :

n est un nombre supérieur ou égal à 2,

Z représente un atome O ou le groupe $-N(H)-$,

et R_1 et R_2 représentent chacun un groupement hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

[Revendication 2] Produit renforcé selon l'une des revendications précédentes dans lequel R_1 et R_2 représentent un radical alkylène comportant de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, plus préférentiellement R_1 et R_2 sont des alkylènes en C1-C7.

[Revendication 3] Produit renforcé selon l'une des revendications précédentes dans lequel n représente un nombre allant de 2 à 6, plus préférentiellement de 2 à 4.

[Revendication 4] Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel Z représente un atome O.

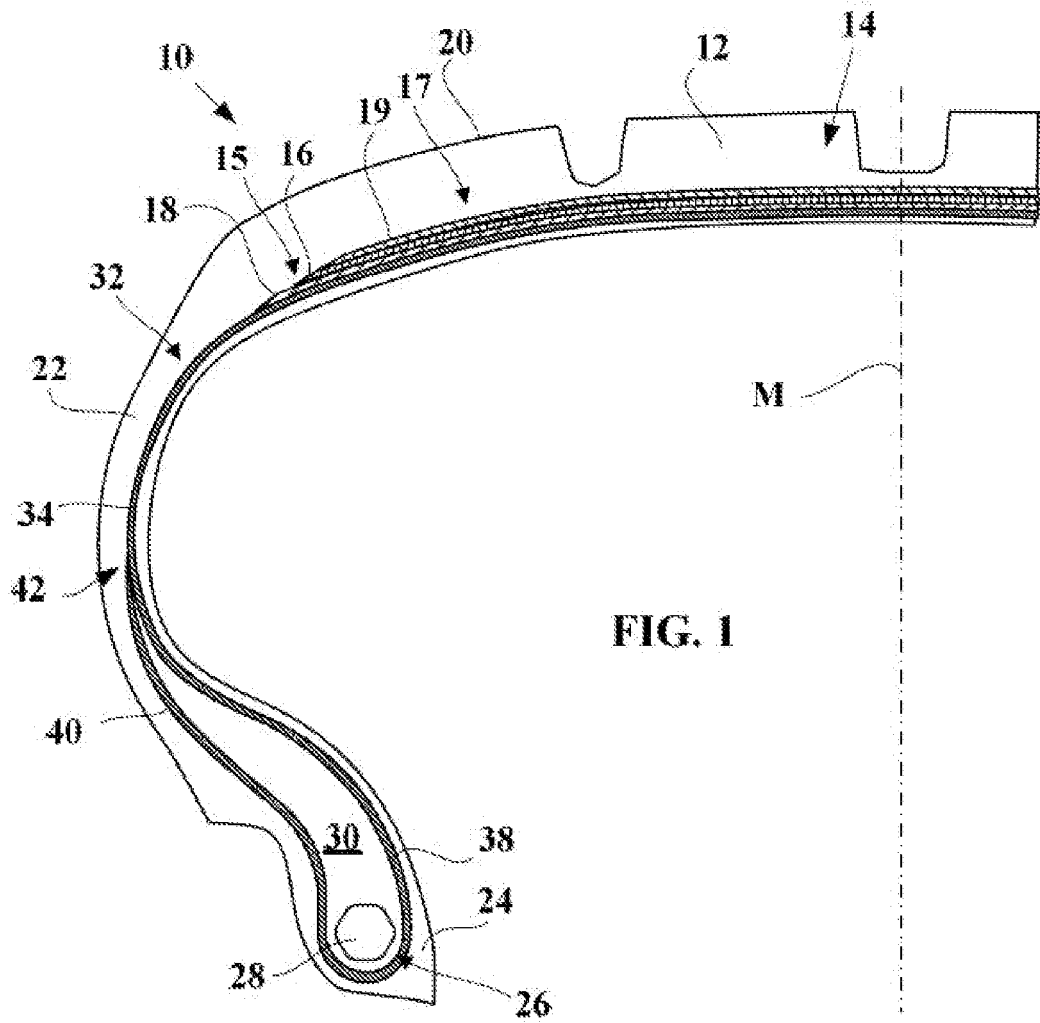
[Revendication 5] Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel Z représente groupe $-N(H)-$

[Revendication 6] Produit renforcé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le composé polysulfuré de formule générale (I) est présent dans la composition de la gomme d'enrobage à un taux allant de 0,5 à 10 pce, de préférence allant de 0,5 à 5 pce, et plus préférentiellement de 0,5 à 3 pce.

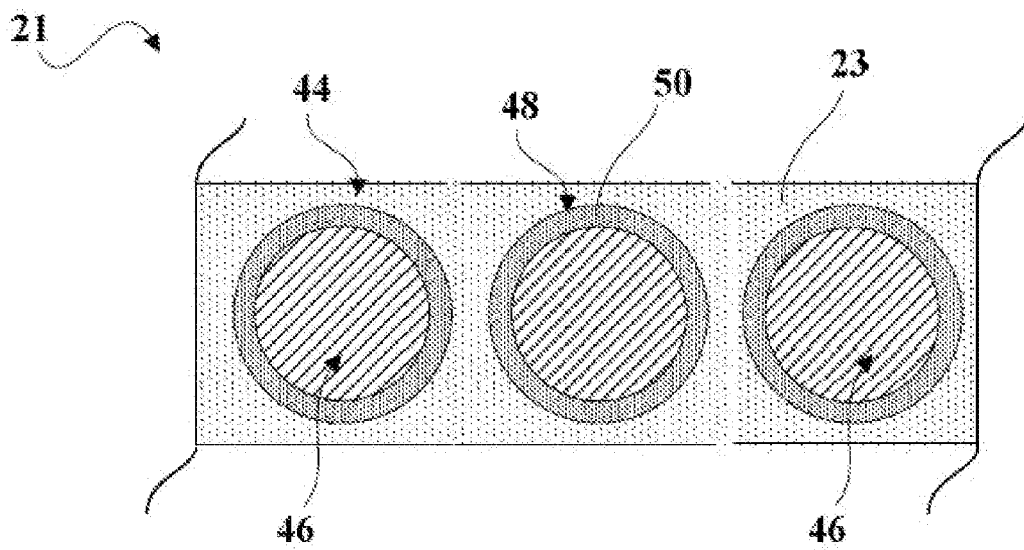
- [Revendication 7] Produit renforcé selon la revendication précédente dans lequel la composition de la gomme d'enrobage comprend au moins un accélérateur de vulcanisation choisi dans le groupe constitué par la diphényle guanidine (DPG), la triphényle guanidine (TPG), la diorthotolyl guanidine (DOTG), la o-tolylbiguanide (OTBG), le disulfure de benzothiazole (MBTS), le disulfure de tetraméthylthiurame (TMTD), le disulfure de tetrabenzylthiurame (TBzTD), le dibenzylthiurame de zinc (ZBEC), le zinc N,N'-diméthylcarbomodithioates (ZDMC), le zinc N,N'-diéthylcarbomodithioates (ZDEC), le zinc N,N'-dibutylcarbomodithioates (ZDBC), le zinc N,N'-dibenzylcarbomodithioates (ZDBC), le zinc isopropylxanthate (ZIX), et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de soufre élémentaire ou en comprend moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce.
- [Revendication 9] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de la gomme d'enrobage ne comprend pas de sel de cobalt.
- [Revendication 10] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'élastomère diénique de la composition de la gomme d'enrobage comprend majoritairement un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, le polyisoprène de synthèse ou un mélange de ces derniers.
- [Revendication 11] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de la gomme d'enrobage comprend de 60 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce d'un élastomère choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel, le polyisoprène de synthèse ou un mélange de ces derniers.
- [Revendication 12] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de la gomme d'enrobage comprend de 20 à 80 pce, de préférence de 30 à 70 pce, de charge renforçante.
- [Revendication 13] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition de la gomme d'enrobage comprend du noir de carbone ou de la silice comme charge majoritaire.
- [Revendication 14] Produit renforcé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les fils de renforcement sont des fils métalliques.
- [Revendication 15] Pneumatique comprenant un produit renforcé selon l'une quelconque

des revendications précédentes, de préférence au moins dans une nappe choisie parmi les nappes de renforcement du sommet et les nappes de carcasse.

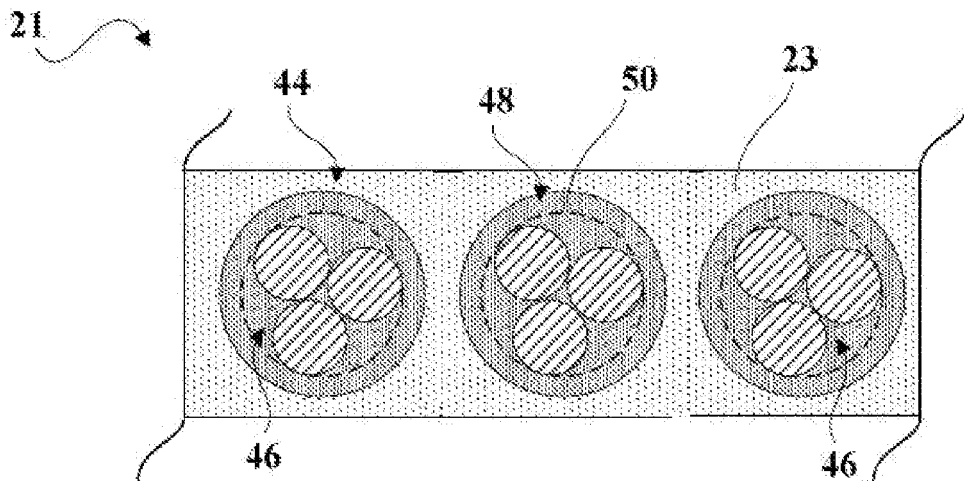
[Fig. 1]



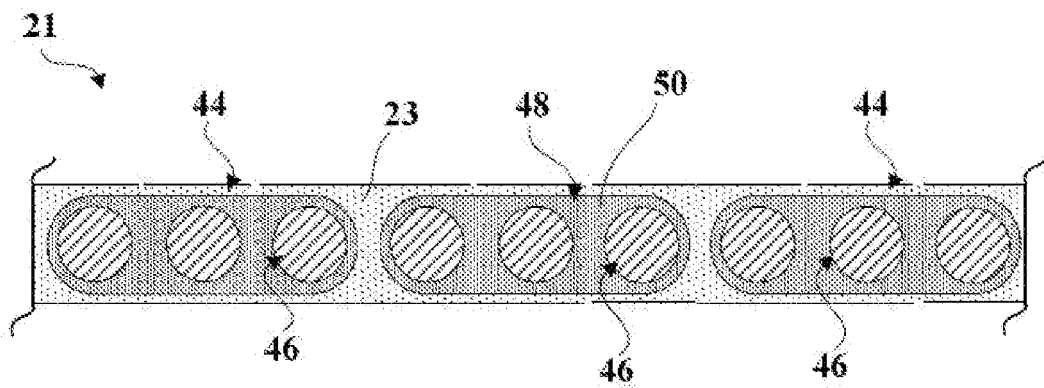
[Fig. 2]



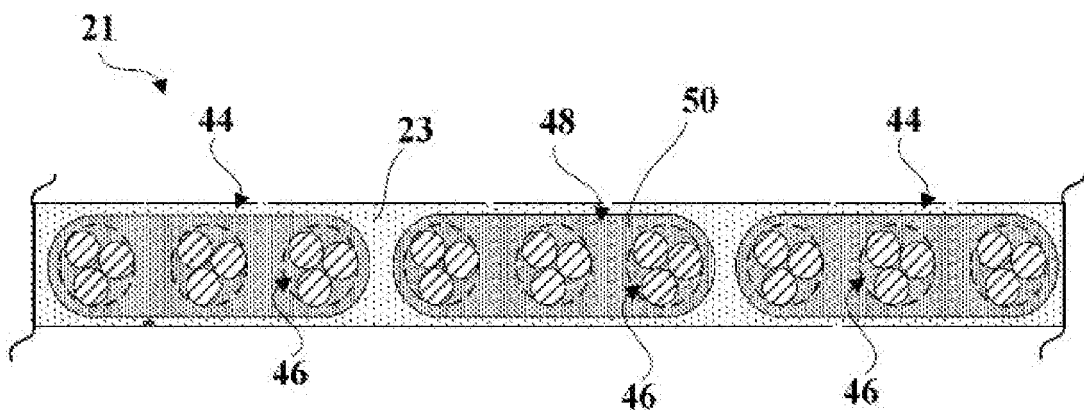
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 2 055 735 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD
[JP]) 6 mai 2009 (2009-05-06)

WO 2011/147710 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH] ET AL.)
1 décembre 2011 (2011-12-01)

US 2006/094831 A1 (CHOI WONMUN [JP] ET AL)
4 mai 2006 (2006-05-04)

US 3 480 508 A (ROY HRISHIKESH CHANDRA)
25 novembre 1969 (1969-11-25)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT