

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 142 376**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **22 12405**

⑤① Int Cl⁸ : **B 29 B 15/14** (2023.01), B 05 D 7/14, 7/20

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 28.11.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.24 Bulletin 24/22.

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 ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par
actions — FR.*

⑦② Inventeur(s) : THUILLIEZ Anne-Lise, BROUSSEAU
Magaly et GAVARD-LONCHAY Odile.

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

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

⑤④ Procédé d'encollage d'un élément de renfort métallique.

⑤⑦ L'invention porte sur un procédé d'encollage d'un élé-
ment de renfort métallique, dans lequel on met en contact
l'élément de renfort dans un bac avec une composition ad-
hésive et on fait ensuite passer l'élément de renfort dans au
moins deux autres bacs, chaque bac comprenant une com-
position adhésive identique ou deux compositions adhé-
sives différentes, chaque bac étant équipé en aval d'un
rouleau de façon à enlever le surplus de composition adhé-
sive et homogénéiser l'encollage.

FR 3 142 376 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé d'encollage d'un élément de renfort métallique

- [0001] Le domaine de la présente invention est celui des éléments de renfort métallique encollés destinés à faire adhérer de tels éléments de renfort à des matrices élastomériques telles que celles utilisées couramment dans produits renforcés choisis parmi les bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roue pneumatiques ou non pneumatiques.
- [0002] La présente invention est plus particulièrement relative à un procédé d'encollage d'un élément de renfort métallique, à un dispositif d'encollage d'un élément de renfort métallique, et des composites comprenant un matériau élastomérique et des éléments de renfort métallique noyés dans ce matériau élastomérique.
- [0003] On connaît de l'état de la technique des éléments filaires en acier pour pneumatique comprenant un ou plusieurs fils en acier.
- [0004] Une première solution pour faire adhérer ces fils en acier à des matrices d'élastomères est d'utiliser des colles connues sous la dénomination « RFL » (pour résorcinol-formaldéhyde-latex), comme par exemple décrites dans EP2006341. Ces colles RFL comprennent de manière bien connue une résine phénolique thermodurcissable, obtenue par la condensation du résorcinol avec le formaldéhyde, et un ou plusieurs latex d'élastomère diénique en solution aqueuse.
- [0005] Les colles RFL de EP2006341 assurent une bonne adhésion du ou des fils en acier revêtus à des matrices d'élastomères sans que ces derniers ne soient traités en surface, c'est-à-dire en l'absence d'une couche d'un revêtement métallique, par exemple une couche de laiton. Toutefois, la colle RFL nécessite l'utilisation d'un polymère halogéné et d'un oxyde métallique. En outre, cette colle RFL nécessite l'utilisation d'une matrice d'élastomère comprenant une composition de caoutchouc acrylique et ne permet donc pas une adhésion satisfaisante avec n'importe quelle matrice d'élastomère.
- [0006] Une deuxième solution pour faire adhérer ces fils en acier à des matrices d'élastomères est de revêtir les fils en acier d'une couche de laiton. Cette deuxième solution est la solution industrielle la plus répandue et la plus efficace. Lors de la cuisson du pneumatique, on forme une interface adhésive comprenant de l'oxyde de zinc, du sulfure de zinc et du sulfure de cuivre issus de la réaction entre le laiton et la matrice d'élastomère. Une telle interface et les mécanismes physico-chimiques correspondants sont notamment décrits dans l'article « Mechanism and theories of rubber adhesion to steel cords – An overview », W. J. Van Ooij, Rubber Chemistry and

Technology, 421-456, Vol.57.

- [0007] Toutefois, il est nécessaire, notamment pour la formation des sulfures de cuivre et de zinc, de disposer d'une matrice d'élastomère à base d'une composition d'élastomère comprenant un système de réticulation comprenant un fort taux de soufre moléculaire compris entre 6 et 12 pce. Une telle matrice d'élastomère présente, en raison du fort taux de soufre moléculaire, une durée de stockage limitée à cause des risques de pré-vulcanisation de la composition d'élastomère à température ambiante.
- [0008] Ainsi, les concepteurs d'articles en élastomère, notamment les manufacturiers de pneumatiques, ont pour objectif aujourd'hui de trouver de nouveaux procédés simples permettant de faire adhérer de façon satisfaisante les éléments de renfort métalliques aux matrices d'élastomères et garantir leur résistance à la corrosion tout en trouvant un moyen de substitution aux mélanges soufrés.
- [0009] De plus, il est souhaitable que cette adhésion soit initialement, c'est-à-dire après refroidissement suite à la cuisson, relativement élevée et que cette adhésion soit peu dégradée dans le temps.
- [0010] Au cours de ses recherches, la Demanderesse a découvert un procédé permettant de répondre à l'objectif ci-dessus.
- [0011] L'invention a donc pour objet un procédé d'encollage d'un élément de renfort métallique dans lequel :
 - on met en contact l'élément de renfort métallique dans un bac avec une composition adhésive;
 - on fait ensuite défiler l'élément de renfort métallique dans au moins deux autres bacs, chaque bac comprenant une composition adhésive identique ou deux compositions adhésives différentes, chaque bac étant équipé en aval d'un rouleau de façon à enlever le surplus de composition adhésive et homogénéiser l'encollage.
- [0012] La Demanderesse émet ainsi l'hypothèse que grâce au procédé selon l'invention, il est possible de déposer une couche homogène de composition adhésive entre les renforts métalliques et la composition élastomérique pour substituer l'adhésion par sulfuration et cela permet d'assurer une adhésion suffisante et qui dure dans le temps.
- [0013] De préférence, les rouleaux utilisés sont des rouleaux à poils courts de type « patte de lapin », contrairement aux rouleaux moussus ou lisses.
- [0014] En outre, on obtient un meilleur taux de couverture par la couche adhésive de l'élément renfort par rapport à un procédé de revêtement classique.
- [0015] Les composés mentionnés dans la description peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement

ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les filaments, fibres, polymères, les plastifiants, les charges, etc.

- [0016] Très préférentiellement, la composition adhésive est aqueuse. Par aqueuse, on entend que la teneur en eau de la composition adhésive est supérieure ou égale à 50% en poids. L'utilisation de l'eau comme solvant rend la composition adhésive facilement utilisable dans des conditions industrielles et à coût réduit.
- [0017] On citera les compositions adhésives de type RFL (Résorcinol – Formaldéhyde – Latex) mais également les compositions adhésives telles que décrites dans WO2015118041.
- [0018] Avantageusement, l'élément de renfort métallique comprend au moins un monofilament métallique.
- [0019] L'élément de renfort métallique, dans un mode de réalisation, peut comprendre un unique monofilament métallique. Dans un autre mode de réalisation, l'élément de renfort métallique comprend plusieurs monofilaments assemblés ensemble, par exemple par câblage ou retordage. Parmi les éléments de renfort métallique comprenant plusieurs monofilaments élémentaires, on citera par exemple les câbles à couches et les câbles multi-torons. Chaque monofilament élémentaire est unitaire, c'est-à-dire que les constituants de chaque monofilament élémentaire sont indissociables les uns des autres.
- [0020] Avantageusement, l'élément de renfort métallique est un élément filaire métallique. Plus préférentiellement, le ou chaque monofilament élémentaire est avantageusement métallique. Plus préférentiellement, le ou chaque monofilament élémentaire comprend une âme en acier. L'âme en acier est monolithique, c'est-à-dire qu'elle est par exemple venue de matière ou de moulage.
- [0021] Par monofilament, on entend les éléments longilignes de grande longueur relativement à leur section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce monofilament pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. Lorsqu'il est de forme circulaire, le diamètre de chaque monofilament est de préférence inférieur à 5 mm. De préférence, le ou chaque monofilament présente une section circulaire de diamètre compris entre 0,05 mm et 0,50 mm.
- [0022] Dans une variante, l'élément métallique est un feuillard, une bande ou un ruban qui présente une grande longueur par rapport à son épaisseur. L'épaisseur de tels éléments métalliques est de préférence inférieure à 2 mm, plus préférentiellement inférieure à 1 mm. Plus préférentiellement encore, cette épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8 mm, en particulier dans un domaine de 0,15 à 0,5 mm, plus particulièrement encore dans un domaine de 0,2 à 0,5 mm, plus particulièrement encore dans un domaine de 0,25 à 0,45

mm ou dans un domaine de 0,15 à 0,35 mm. La largeur de de tels éléments métalliques est comprise entre 1 et 15 mm, plus préférentiellement supérieure à 1 mm et inférieure ou égale à 10 mm, plus préférentiellement encore dans un domaine de 2,5 à 10 mm, plus préférentiellement encore de 2,5 à 5 mm. Dans cette variante, de préférence dans l'étape de défilement dans au moins deux autres bacs, les bacs sont positionnés de part et d'autre du feuillard pour permettre un encollage homogène sur les deux faces de l'élément de renfort.

- [0023] Dans un mode de réalisation, la couche adhésive revêt directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament. La couche adhésive revêt au moins une partie du ou de chaque monofilament. Ainsi, la couche adhésive peut revêtir partiellement ou en totalité le ou chaque monofilament. Ainsi, dans le mode de réalisation dans lequel l'élément de renfort comprend un unique monofilament, la couche adhésive peut revêtir certaines parties de ce monofilament ou bien sa totalité. Dans le mode de réalisation dans lequel l'élément filaire comprend plusieurs monofilaments, la couche adhésive peut revêtir plusieurs monofilaments sans en revêtir d'autres ou bien revêtir uniquement certaines parties de certains ou de tous les monofilaments.
- [0024] Dans un autre mode de réalisation, on revêt directement une couche d'un revêtement métallique revêtant directement l'âme en acier du ou de chaque monofilament par la couche adhésive. Le métal de la couche du revêtement métallique est réalisé dans un métal différent de l'acier.
- [0025] De préférence, le métal de la couche du revêtement métallique revêtant directement au moins une partie de l'âme en acier du ou de chaque monofilament est choisi parmi le zinc, le cuivre, l'étain et les alliages de ces métaux. Comme exemples d'alliages de ces métaux, on citera le laiton et le bronze.
- [0026] L'acier peut présenter une microstructure perlitique, ferritique, austénitique, bainitique, martensitique ou une microstructure issue d'un mélange de ces microstructures.
- [0027] Au moins 50% des fils métalliques, de préférence au moins 60%, plus préférentiellement au moins 70% des fils métalliques, et très préférentiellement chaque fil métallique du câble comprend une âme en acier présentant une composition conforme à la norme NF EN 10020 de septembre 2000 et un taux de carbone $C > 0,80\%$ et de préférence $C \geq 0,82\%$ et au moins 50% des fils métalliques, de préférence au moins 60%, plus préférentiellement au moins 70% des fils métalliques, et très préférentiellement chaque fil métallique du câble comprend une âme en acier présentant une composition conforme à la norme NF EN 10020 de septembre 2000 et un taux de carbone $C \leq 1,20\%$ et de préférence $C \leq 1,10\%$. Plus préférentiellement, chaque fil métallique comprend une âme en acier présentant une composition conforme à la norme NF EN 10020 de septembre 2000 et un taux de carbone $C = 0,86\%$.

- [0028] De préférence, chaque fil présente une résistance à la rupture, notée R_m , telle que $2500 \leq R_m \leq 3100$ MPa. On dit de l'acier de ces fils qu'il est de grade SHT (« Super High Tensile » ou très haute résistance à la traction). D'autres fils peuvent être utilisés, par exemple des fils de grade inférieur, par exemple de grade NT (« Normal Tensile » ou résistance normale à la traction) ou HT (« High Tensile » ou haute résistance à la traction), comme des fils de grade supérieur, par exemple de grade UT (« Ultra Tensile » ou ultra haute résistance à la traction) ou MT (« Mega Tensile » ou mega haute résistance à la traction).
- [0029] De préférence, on applique une tension de traitement allant de 0,1 à 0,5 N à l'élément de renfort pour le faire passer dans les bacs comprenant la ou les composition(s) adhésive(s).
- [0030] De préférence, la vitesse de défilement de l'élément de renfort va de 5 à 30 m/min.
- [0031] Avantageusement, on procède ensuite à une étape de séchage de l'élément de renfort encollé à une température allant de 80 à 300°C et de préférence allant de 100 à 250°C.
- [0032] Cette étape de séchage se fait par le passage de l'élément de renfort dans un four de séchage à par exemple de 150 à 230°C pendant 30 secondes.
- [0033] De préférence, la composition adhésive est à base d'au moins une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins :
- un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique;
 - un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s), étant entendu que :
 - dans le cas d'un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyles en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, le reste du noyau aromatique étant non substitué ;
 - dans le cas de plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois fonctions hydroxyles en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, étant entendu que les deux positions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyles sont non substituées.
- [0034] 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.
- [0035] 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.
- [0036] Par "chaînon" d'un noyau, on entendra un atome constitutif du squelette du noyau. Ainsi, par exemple, un noyau benzénique comprend six chaînons, chaque chaînon étant constitué par un atome de carbone. Dans un autre exemple, un noyau furanique

comprend cinq chaînons, quatre chaînons étant chacun constitué par un atome de carbone et le chaînon restant étant constitué par un atome d'oxygène.

[0037] « CHO » représente la fonction aldéhyde.

[0038] « CH₂OH » représente la fonction hydroxyméthyle.

[0039] Par « polyphénol aromatique » on entend un composé aromatique comprenant au moins un noyau benzénique porteur de plus d'une fonction hydroxyle.

[0040] Par « résine à base de », il faut comprendre que la résine comporte le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette résine tel que cela est défini ci-dessus et que cette résine est uniquement à base des constituants à base de la composition.

[0041] Composé aldéhyde

[0042] Un constituant essentiel de la composition adhésive est un composé comprenant au moins un aldéhyde.

[0043] Conformément à l'invention, la composition adhésive est à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) aldéhyde.

[0044] Dans un mode de réalisation, l'aldéhyde est le formaldéhyde.

[0045] Dans un autre mode de réalisation, l'aldéhyde est un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.

[0046] Avantageusement dans ce mode de réalisation, l'aldéhyde aromatique est porteur d'au moins deux fonctions aldéhydes.

[0047] De préférence, le noyau aromatique de l'aldéhyde aromatique est un noyau benzénique.

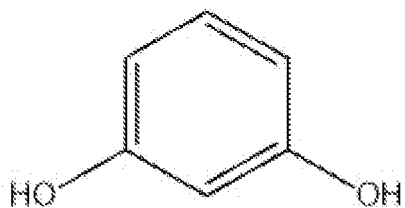
[0048] Plus préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés et de préférence le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0049] Composé polyphénol

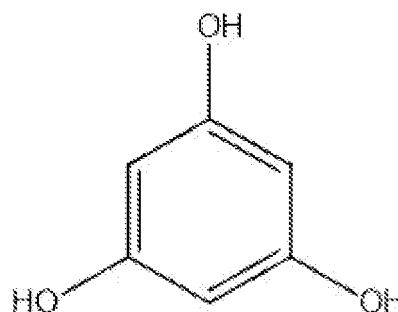
[0050] Un autre constituant essentiel de la composition adhésive est un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s). Le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées.

[0051] Conformément à l'invention, le polyphénol aromatique peut être, dans un mode de réalisation, une molécule simple de polyphénol aromatique comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, au moins un de ces noyaux aromatiques, voire chaque noyau aromatique, étant porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées.

- [0052] 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.
- [0053] 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.
- [0054] 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.
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] De préférence, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.
- [0058] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque fonction hydroxyle de chaque noyau aromatique sont non substituées.
- [0059] Avantageusement, le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.
- [0060] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, pour rappel de formules développées respectivement (IV) et (V):

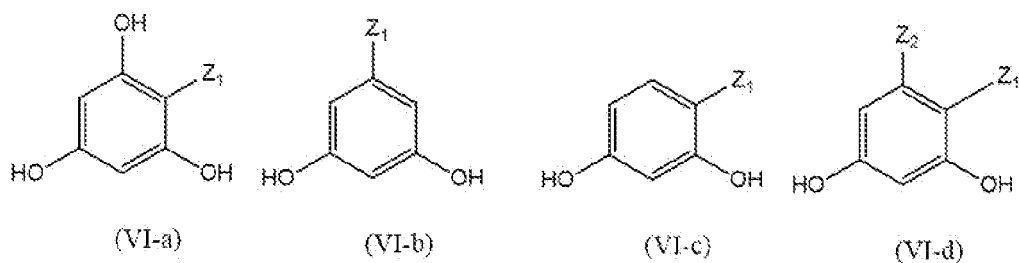


(IV)



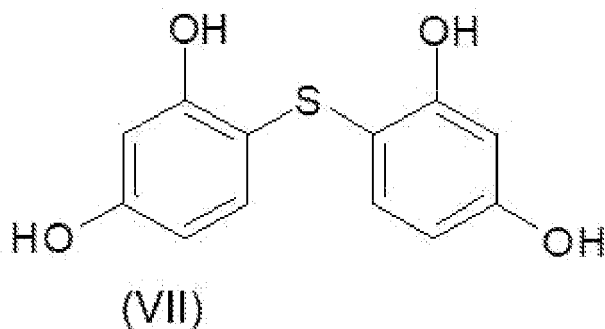
(V)

[0061] 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 :

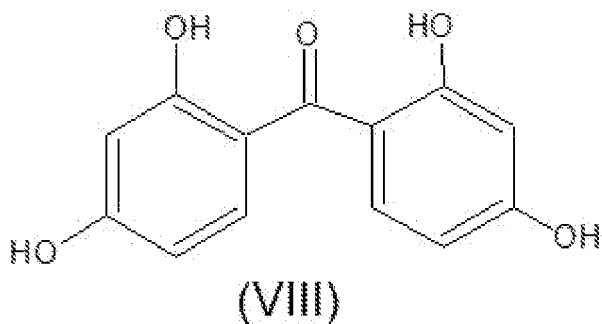


dans lesquelles les symboles Z1, Z2, identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol aromatique.

[0062] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide de formule développée suivante (VII) :



[0063] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone de formule développée suivante (VIII) :



[0064] On note que chaque composé VII et VIII est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules VI-c) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[0065] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau

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

- [0066] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol (IV), le phloroglucinol (V), le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide (VII), la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone (VIII), et les mélanges de ces composés. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.
- [0067] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique A2 comprend une résine pré-condensée à base du polyphénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.
- [0068] Cette résine pré-condensée est avantageusement à base :
- d'au moins un polyphénol aromatique tel que défini précédemment, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone, et leurs mélanges ; et
 - d'au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique comprenant au moins une fonction aldéhyde et/ou au moins un composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique comprenant au moins deux fonctions hydroxyméthyle, et préférentiellement un aldéhyde aromatique comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde.
- [0069] Le composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique peut être un composé A1 tel que défini précédemment ou tout autre aldéhyde. Avantageusement, ledit composé est choisi dans le groupe constitué par un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, le formaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Très avantageusement, lorsque le composé susceptible de réagir avec le polyphénol aromatique est un composé aromatique comprenant un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions, l'une de ces fonctions étant une fonction hydroxyméthyle, l'autre étant une fonction aldéhyde ou une fonction hydroxyméthyle, ce composé est choisi dans le groupe constitué par le 5-(hydroxyméthyl)-furfural, le 2,5-di(hydroxyméthyle)furane et les mélanges de ces composés.
- [0070] Ainsi, dans la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, le motif

répétitif répond aux caractéristiques du polyphénol aromatique définies précédemment à l'exception qu'au moins un des atomes de carbone du noyau aromatique, qui était non substitué, est relié à un autre motif.

[0071] Quel que soit le composé autre que le polyphénol aromatique à la base de la résine pré-condensée, cette résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre. En effet, même dans le cas où la résine pré-condensée est à base d'un polyphénol aromatique tel que décrit précédemment et de formaldéhyde, le formaldéhyde ayant déjà réagi avec le polyphénol aromatique, la résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre susceptible de pouvoir réagir avec un composé A1 conforme à l'invention dans une étape ultérieure.

[0072] Le polyphénol aromatique A2 peut également comprendre un mélange d'une molécule libre de polyphénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, telle que décrite précédemment. En particulier, le polyphénol aromatique A2 peut également comprendre un mélange de phloroglucinol et d'une résine pré-condensée à base de phloroglucinol.

[0073] **DISPOSITIF D'ENCOLLAGES SELON L'INVENTION**

[0074] L'invention concerne également un dispositif d'encollage d'un élément de renfort métallique par une composition adhésive comprenant :

- des moyens de mise en contact de l'élément de renfort avec une composition adhésive dans un bac ;
- des moyens de défilement en continu de l'élément de renfort dans au moins deux autres bacs, chaque bac comprenant une composition adhésive identique ou deux compositions adhésives différentes, chaque bac étant équipé en aval de rouleau de façon à enlever le surplus de composition adhésive et homogénéiser l'encollage.

[0075] Avantagusement, le dispositif comprend en outre des moyens de déroulage et d'enroulage de l'élément de renfort.

[0076] De préférence, les moyens de mise en contact comprennent des éléments de renvoi, de préférence des rouleaux d'embarras pour maintenir l'élément de renfort dans le bain de composition adhésive.

[0077] Dans le mode de réalisation où l'élément de renfort métallique est un filament, on utilise deux bacs, les deux bacs sont agencés verticalement l'un par rapport à l'autre.

[0078] Dans un autre mode de réalisation où l'élément de renfort est un feuillard, on utilise quatre bacs, les quatre bacs étant agencés verticalement l'un par rapport à l'autre et se faisant face deux à deux.

[0079] **ELEMENT DE RENFORT ENCOLLE SELON L'INVENTION**

[0080] L'invention concerne également un élément de renfort métallique encollé susceptible d'être obtenu par le procédé tel que décrit ci-dessus.

[0081] **COMPOSITE SELON L'INVENTION**

- [0082] L'invention concerne également un composite d'élastomère renforcé d'au moins un élément de renfort encollé tel que décrit ci-dessus, comprenant une matrice d'élastomère dans laquelle est noyé l'élément de renfort métallique encollé.
- [0083] La matrice d'élastomère est à base d'une composition d'élastomère comprenant au moins un élastomère et un autre constituant.
- [0084] De préférence, la composition d'élastomère comprend un élastomère diénique. Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).
- [0085] Les compositions d'élastomère peuvent contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.
- [0086] De préférence, la composition d'élastomère comprend une charge renforçante.
- [0087] Lorsqu'une charge renforçante est utilisée, on peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition d'élastomère utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.
- [0088] 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).
- [0089] 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).
- [0090] 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.
- [0091] 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 inter-

médiaire, une composition d'élastomère, en d'autres termes apte à remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique. Une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

- [0092] 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.
- [0093] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence de 30 à 400 m²/g. A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.
- [0094] 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.
- [0095] 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.
- [0096] 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.
- [0097] Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la com-

position 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.

- [0098] De préférence, la composition d'élastomère comprend des additifs divers.
- [0099] 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.
- [0100] De préférence, la composition d'élastomère comprend un système de réticulation.
- [0101] Dans un premier mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation pneumatique, chenille ou bande transporteuse, la composition d'élastomère comprend un système de vulcanisation.
- [0102] Le système de vulcanisation, comprend un agent donneur de soufre, par exemple du soufre.
- [0103] De préférence, le système de vulcanisation comprend des activateurs de vulcanisation tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.
- [0104] De préférence, le système de vulcanisation comprend un accélérateur de vulcanisation et/ou un retardateur de vulcanisation.
- [0105] Avantageusement, le composite est tel que la matrice d'élastomère est à base d'une composition d'élastomère comprenant un système de réticulation comprenant un taux de soufre moléculaire allant de 1 à 5 pce.
- [0106] Très avantageusement, le taux de soufre moléculaire du système de réticulation de la composition d'élastomère est supérieur ou égal à 1,5 pce.
- [0107] Le taux de soufre est mesuré par analyse élémentaire, à l'aide du micro-analyseur Thermo Scientific Flash 2000. L'analyse comprend une étape de combustion de l'échantillon puis une étape de séparation des composés formés.
- [0108] Environ 1 mg d'échantillon est introduit dans le micro-analyseur, où il subit une combustion flash de 1000°C sous oxygène. Les gaz formés sont alors oxydés grâce à l'oxygène en excès et à un catalyseur d'anhydride tungstique. Une étape de réduction par passage sur du cuivre permet ensuite de piéger l'oxygène en excès, et de réduire les oxydes d'azote en N₂ ainsi que les sulfites en dioxyde de soufre SO₂. L'eau est piégée et les composés N₂, CO₂, SO₂ formés sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique puis détectés par un catharomètre. La quantification du soufre total est réalisée par mesure de l'aire du pic de SO₂, après calibration avec des standards.
- [0109] L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à

un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 15 pce. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 et 12 pce.

[0110] Le système de réticulation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier d'un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de vulcanisation viennent s'ajouter, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels qu'oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc.

[0111] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazole ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurame, et de type dithiocarbamate de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

[0112] Dans un deuxième mode de réalisation préférentiellement destiné à une utilisation courroie, le système de réticulation est sensiblement dépourvu de soufre, et comprend avantageusement un peroxyde, de préférence un peroxyde organique. Avantageusement, le taux de peroxyde va de 0,5 à 8 pce. Avantageusement, le système de réticulation comprend un agent de co-réticulation, de préférence du soufre ou du triallylcyanurate. Avantageusement, le taux de l'agent de co-réticulation va de 0,5 à 5 pce.

[0113] **PRODUIT RENFORCE SELON L'INVENTION**

[0114] L'invention concerne également un produit renforcé comprenant au moins un composite tel que décrit précédemment. Le produit renforcé de l'invention est avantageusement choisi parmi les bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roue pneumatiques ou non pneumatiques.

[0115] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple non limitatif et faite en se référant aux dessins dans lesquels:

- la [Fig.1] est un schéma d'un composite F selon l'invention;
- la [Fig.2] est un schéma d'un dispositif d'encollage selon l'invention
- la [Fig.3] est un diagramme illustrant les différentes étapes d'un procédé de fabrication d'un produit renforcé, d'un composite d'élastomère et d'un élément de renfort comprenant des étapes d'un procédé selon l'invention; et

- la [Fig.4] est une photographie d'un élément de renfort encollé 10 obtenu par le procédé d'encollage selon l'invention en comparaison avec un élément de renfort encollé par le procédé de l'état de la technique.

[0116] **EXEMPLE DE COMPOSITE SELON L'INVENTION**

[0117] On a représenté sur la [Fig.1] un composite selon l'invention et désigné par la référence générale F. Le composite F comprend au moins un élément de renfort métallique 10, en l'espèce plusieurs éléments de renfort métalliques encollés 10 noyées dans la matrice polymérique M.

[0118] Sur la [Fig.1], on a représenté la matrice polymérique M, les éléments de renfort métalliques dans un repère X, Y, Z dans lequel la direction Y est la direction radiale et les directions X et Z sont les directions axiale et circonférentielle. Sur la [Fig.1], le composite F comprend plusieurs éléments de renfort métalliques encollés 10 agencés côte à côte selon la direction principale X au sein du composite et noyées collectivement dans la matrice polymérique M.

Ici, la matrice polymérique M est une matrice élastomérique à base d'une composition élastomérique.

[0119] **EXEMPLE DE PROCEDE SELON L'INVENTION**

[0120] Nous allons maintenant décrire un exemple de procédé d'encollage d'un élément de renfort 10 en référence à la [Fig.2].

[0121] Lors de ce procédé 30, l'élément de renfort 10 est un élément de renfort métal 19.18 de construction (1+6+12) avec un diamètre de 0,18 mm qui est encollé par une composition adhésive aqueuse.

[0122] Pour ce faire, on procède à une étape 32 de mise en contact de l'élément de renfort 10 dans un bac avec une composition adhésive, on fait ensuite dans une autre étape 34 défiler l'élément de renfort dans au moins deux autres bacs, chaque bac comprenant une composition adhésive identique, chaque bac étant équipé en aval de rouleau de type « patte de lapin », cette étape est suivie d'une étape de séchage 36 de l'élément de renfort encollé à une température de 150 à 230°C.

[0123] **EXEMPLE DE DISPOSITIF SELON L'INVENTION**

[0124] On a représenté sur la [Fig.3] un mode de réalisation d'un dispositif d'encollage selon l'invention, désigné par la référence générale 100.

Le dispositif d'encollage 100 est apte à fabriquer des éléments de renfort métal 10 encollés.

[0125] Le dispositif 100 comprend, dans le sens du défilement de l'élément de renfort 10 dans l'installation, d'amont en aval, des moyens 110 de stockage amont de l'élément de renfort 10, un dispositif de mise en contact 120 de l'élément de renfort 10 avec une composition adhésive 130 dans un bac, un dispositif de passage de l'élément de renfort 10 dans au moins deux autres bacs équipés (140, 160) en aval de rouleau (150, 170) et

des moyens 180 de stockage aval de l'élément de renfort 10 encollé.

[0126] Les moyens amont 110 et aval 180 de stockage comprennent chacun une bobine de stockage de l'élément de renfort permettant respectivement de dérouler et d'enrouler l'élément de renfort.

[0127] Le dispositif peut comprendre en outre un dispositif de prise de tension en amont du dispositif d'ouverture 110 et un autre dispositif de prise de tension ainsi qu'un dispositif de traitement thermique de l'élément de renfort encollé en amont du dispositif 180, ces dispositifs n'étant pas représentés sur la [Fig.4].

[0128] **EXEMPLE D'ELEMENT DE RENFORT ENCOLLE SELON L'INVENTION**

[0129] La [Fig.4] est une photographie d'un élément de renfort 10 encollé obtenu par le procédé d'encollage selon l'invention (vue de gauche) en comparaison avec un élément de renfort encollé par le procédé de l'état de la technique (vue de droite).

[0130] Cet élément de renfort est le 19.18 de construction (1+6+12) avec un diamètre de 0,18 mm qui est laitonné puis encollé par une composition adhésive aqueuse PT, choisie parmi les compositions adhésives telles que décrites dans WO2015118041 et notamment à base de téréphtaldéhyde et de phloroglucinol.

[0131] Bien entendu, l'invention concerne les objets précédemment décrits, à savoir le produit renforcé tel que la bande transporteuse, la courroie de transmission, la chenille, le bandage pour roue pneumatique ou non pneumatique le comportant, tant à l'état cru (avant réticulation) qu'à l'état cuit (après réticulation).

[0132] **TESTS COMPARATIFS**

[0133] On a comparé différents éléments du procédé d'encollage des éléments de renfort rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous ainsi que les résultats correspondants à un encollage plus ou moins homogène de l'élément de renfort.

[0134] On a indiqué dans le tableau 1, l'évaluation de l'encollage sur les éléments de renfort testés. Un mauvais encollage de l'élément de renfort est indiqué par le signe « -- » et un encollage de l'élément de renfort non homogène est indiquée par le signe « - ». Un bon encollage de l'élément de renfort est indiqué par le signe « + ». Un très bon encollage de l'élément de renfort est indiqué par le signe « ++ ». Un très bon encollage et homogène de l'élément de renfort est indiqué par le signe « +++ ».

[0135] L'élément de renfort 10 est le même que celui décrit ci-dessus et est encollé avec le procédé selon l'invention qui comprend un premier bain avec des embarres pour la mise en contact de l'élément de renfort avec la composition adhésive et un moyen de défilement avec deux bacs avec rouleaux.

[0136] L'élément de renfort témoin est un câble 19.18 laitonné mais non encollé.

[0137] [Tableaux1]

Elément de renfort	Témoin	10
Nature	19.18	19.18
laitonné	oui	oui
Encollage/type de colle	-	PT
1 ^{er} bac + embarres	non	oui
Bacs + rouleaux	non	oui
Encollage homogène	-	+++

[0138] Ces essais ainsi que la [Fig.4] confirment que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un élément de renfort encollé de façon homogène.

[0139] On a ensuite comparé la résistance à la corrosion d'éléments de renfort du procédé d'encollage selon l'invention et du procédé de l'état de la technique par un test d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachage pour arracher les éléments de renfort de l'éprouvette. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

[0140] L'éprouvette est une matrice de caoutchouc.

[0141] La qualité de la liaison entre la matrice de caoutchouc et l'élément de renfort en laiton est déterminée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire un élément de renfort constitué d'un unique élément de renfort filaire de diamètre égal à 0,9 mm de la matrice de caoutchouc vulcanisée.

[0142] On a testé des éléments de renfort en acier dont l'acier de l'âme est revêtu d'une couche de revêtement de laiton et notamment l'élément de renfort 10 tel que décrit ci-dessus : 19.18.

[0143] La composition de caoutchouc de la matrice de caoutchouc C0 est une composition conventionnelle utilisable pour le calandrage de nappes métalliques de pneumatiques, à base de caoutchouc naturel, de noir de carbone et des additifs usuels. En l'espèce, la composition de caoutchouc comprend 100 pce de caoutchouc naturel, 70 pce de noir de carbone série 300, 1,5 pce de N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1 pce d'un sel de cobalt, 0,9 pce d'acide stéarique, 6 pce de soufre moléculaire insoluble, 0,8 pce de N-tertiarybutyl-2-benzothiazole sulfamide et 7,5 pce de ZnO.

[0144] La composition de caoutchouc de la matrice de caoutchouc C1 comprend 100 pce de caoutchouc naturel, 50 pce de noir de carbone série 300, 1,5 pce de N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1,5 pce d'acide stéarique, 2,5 pce de soufre moléculaire insoluble, 0,8 pce de N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide et 5 pce de ZnO.

[0145] On a revêtu la couche du revêtement de laiton de l'élément de renfort filaire di-

rectement par chaque composition adhésive testée, puis on a séché les éléments de renfort en acier bronzé ainsi revêtus dans un four de séchage à 180 °C pendant 30 s. Puis la composition adhésive a été réticulée par passage des éléments de renfort en acier bronzé revêtus dans un four de traitement à 240 °C pendant 30 s. Puis l'ensemble a été solidarisé par cuisson à une matrice de caoutchouc, grâce à un traitement thermique de vulcanisation, pour former des éprouvettes de composites comme décrit ci-dessous.

- [0146] Plus précisément, la matrice de caoutchouc vulcanisée est un bloc de caoutchouc constitué de deux plaques de dimensions 200 mm par 12,5 mm et d'épaisseur 7 mm, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson (l'épaisseur du bloc résultant est alors de 14 mm). C'est lors de la confection de ce bloc que les éléments de renfort en acier bronzé revêtus (15 tronçons au total) sont emprisonnés entre les deux plaques de caoutchouc à l'état cru, à égale distance et en laissant dépasser de part et d'autre de ces plaques une extrémité de l'élément de renfort en acier bronzé revêtu de longueur suffisante pour la traction ultérieure. Le bloc comportant les éléments de renfort en acier revêtus bronzé est alors placé dans un moule adapté puis cuit sous pression. La température et la durée de cuisson sont adaptées aux conditions de tests visées et laissées à l'initiative de l'homme de l'art ; à titre d'exemple, dans le cas présent, la cuisson du bloc est réalisée à 160°C pendant 20 min.
- [0147] A l'issue de la cuisson, l'éprouvette ainsi constituée du bloc vulcanisé et des 15 tronçons d'éléments de renfort en acier bronzé revêtus est mise en place dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tester chaque tronçon isolément, à une vitesse et une température donnée (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et 23°C).
- [0148] On caractérise l'adhésion en mesurant la force à rupture des éléments de renfort (notée F_{max0}). La force à rupture F_{max0} est fixée arbitrairement à 100 pour le témoin T1.
- [0149] On caractérise la corrosion par trempage de l'élément de renfort dans un bain d'eau salée à 20°C pendant quelques secondes en masse. On applique ensuite un potentiel entre deux électrodes et on mesure la résistance à la corrosion. Une résistance à la corrosion R_0 est fixée arbitrairement à 100 pour le témoin T1.
- [0150] Les valeurs NA indiquent que le test n'a pas été réalisé pour T2 et 10-1.

[0151] [Tableaux2]

Elément de renfort	T1	T2	10	10-1
Composition matrice	C0	C1	C0	C1
Nature élément de renfort	19.18 laitonné	19.18 laitonné	19.18 laitonné	19.18 laitonné
Encollage/type de colle	-	-	PT	PT
Encollage selon procédé invention	non	non	oui	oui
Fmax 0	100	55	84	70
Rc	100	NA	100	NA

[0152] Ces résultats montrent une amélioration du niveau d'adhésion apportée par le procédé et un niveau d'adhésion amélioré (10-1) avec le mélange le moins soufré C1. L'énergie d'adhésion mise en jeu demeure équivalente aux valeurs de référence obtenue par sulfuration (T1 ; T2).

[0153] Ces résultats montrent une résistance à la corrosion équivalente pour l'élément de renfort encollé 10 par rapport au renfort témoin T1.

[0154] Ainsi, le procédé selon l'invention permet de faire adhérer de façon satisfaisante et de façon homogène les éléments de renfort métalliques aux matrices d'élastomères et garantit leur résistance à la corrosion tout en trouvant un moyen de substitution aux mélanges soufrés.

Revendications

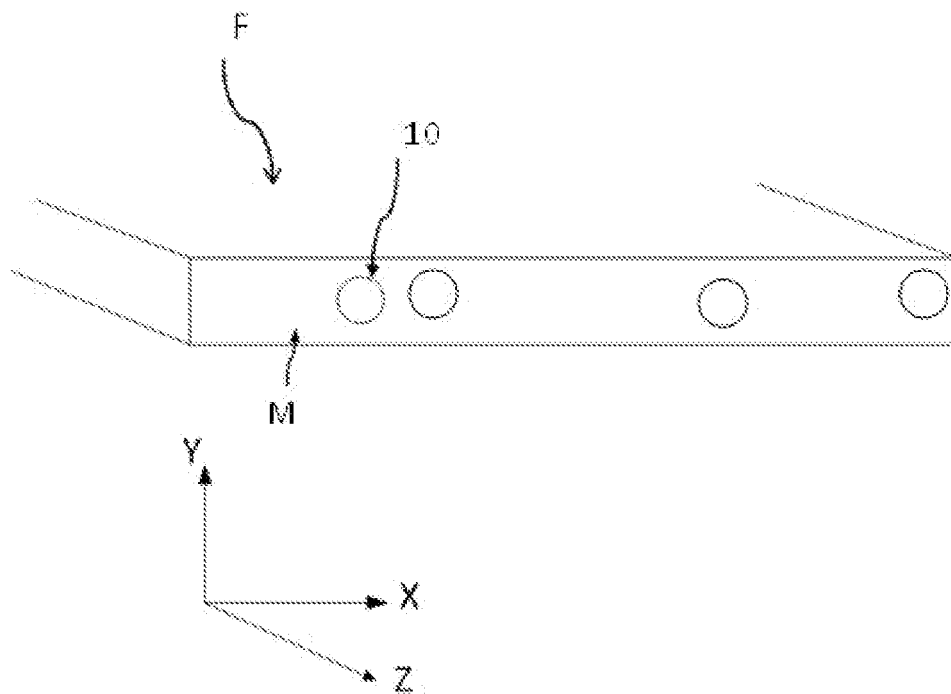
- [Revendication 1] Procédé d'encollage d'un élément de renfort métallique, **caractérisé en ce que** :
- on met en contact l'élément de renfort métallique dans un bac avec une composition adhésive;
 - on fait ensuite passer l'élément de renfort métallique dans au moins deux autres bacs, chaque bac comprenant une composition adhésive identique ou deux compositions adhésives différentes, chaque bac étant équipé en aval d'un rouleau de façon à enlever le surplus de composition adhésive et homogénéiser l'encollage.
- [Revendication 2] Procédé d'encollage selon la revendication précédente, dans lequel l'élément de renfort métallique comprend au moins un monofilament métallique.
- [Revendication 3] Procédé d'encollage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément de renfort métallique comprend un unique monofilament métallique.
- [Revendication 4] Procédé d'encollage selon la revendication 2 ou 3, dans lequel le monofilament métallique comprend une âme en acier.
- [Revendication 5] Procédé d'encollage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on applique une tension de traitement allant de 0,1 à 0,5 N à l'élément de renfort pour le faire passer dans les bacs comprenant la ou les composition(s) adhésive(s).
- [Revendication 6] Procédé d'encollage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la vitesse de défilement de l'élément de renfort va de 5 à 30 m/min.
- [Revendication 7] Procédé d'encollage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on procède ensuite à une étape de séchage de l'élément de renfort encollé à une température allant de 80 à 300°C et de préférence allant de 100 à 250°C.
- [Revendication 8] Procédé d'encollage selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la composition adhésive est à base d'au moins une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins :
- un aldéhyde;
 - un polyphénol comportant un ou plusieurs noyau(x) aromatique(s), étant entendu que :
- dans le cas d'un seul noyau aromatique, ce dernier est porteur de deux ou trois fonctions hydroxyles en position méta l'une par rapport à l'autre

ou les unes par rapport aux autres, le reste du noyau aromatique étant non substitué ;

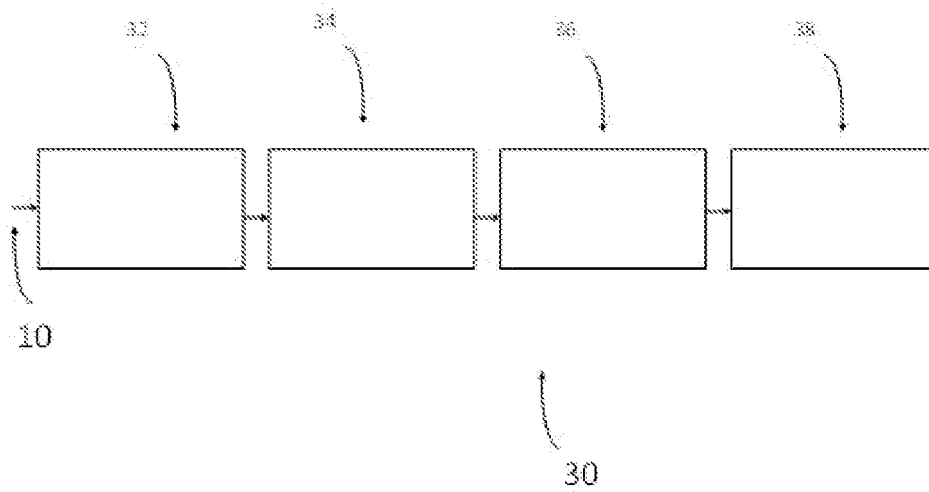
dans le cas de plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux sont chacun porteur de deux ou trois fonctions hydroxyles en position méta l'une par rapport à l'autre ou les unes par rapport aux autres, étant entendu que les deux positions en ortho d'au moins une de ces fonctions hydroxyles sont non substituées.

- [Revendication 9] Procédé d'encollage selon la revendication précédente, dans lequel l'aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le 1,2-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le 2-hydroxybenzène-1,3,5-tricarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés et de préférence le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.
- [Revendication 10] Procédé d'encollage selon la revendication 8 ou 9, dans lequel le polyphénol est le phloroglucinol.
- [Revendication 11] Dispositif (100) d'encollage d'un élément de renfort métallique (10) par une composition adhésive **caractérisé en ce qu'il** comprend :
- des moyens de mise en contact (130) de l'élément de renfort (10) avec une composition adhésive dans un bac (120);
 - des moyens de défilement en continu de l'élément de renfort dans au moins deux autres bacs (140 ; 160), chaque bac comprenant une composition adhésive identique ou deux compositions adhésives différentes, chaque bac (140 ; 160) étant équipés en aval de rouleau (150 ; 170) de façon à enlever le surplus de composition adhésive et homogénéiser l'encollage .
- [Revendication 12] Élément de renfort métallique encollé (10) obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- [Revendication 13] Composite d'élastomère renforcé (F) d'au moins un élément de renfort encollé selon la revendication 12, comprenant une matrice d'élastomère dans laquelle est noyé l'élément de renfort métallique encollé.
- [Revendication 14] Produit renforcé comprenant au moins un composite (F) selon la revendication précédente.
- [Revendication 15] Produit renforcé selon la revendication précédente choisi parmi les bandes transporteuses, les courroies de transmission, les chenilles, les bandages pour roue pneumatiques ou non pneumatiques.

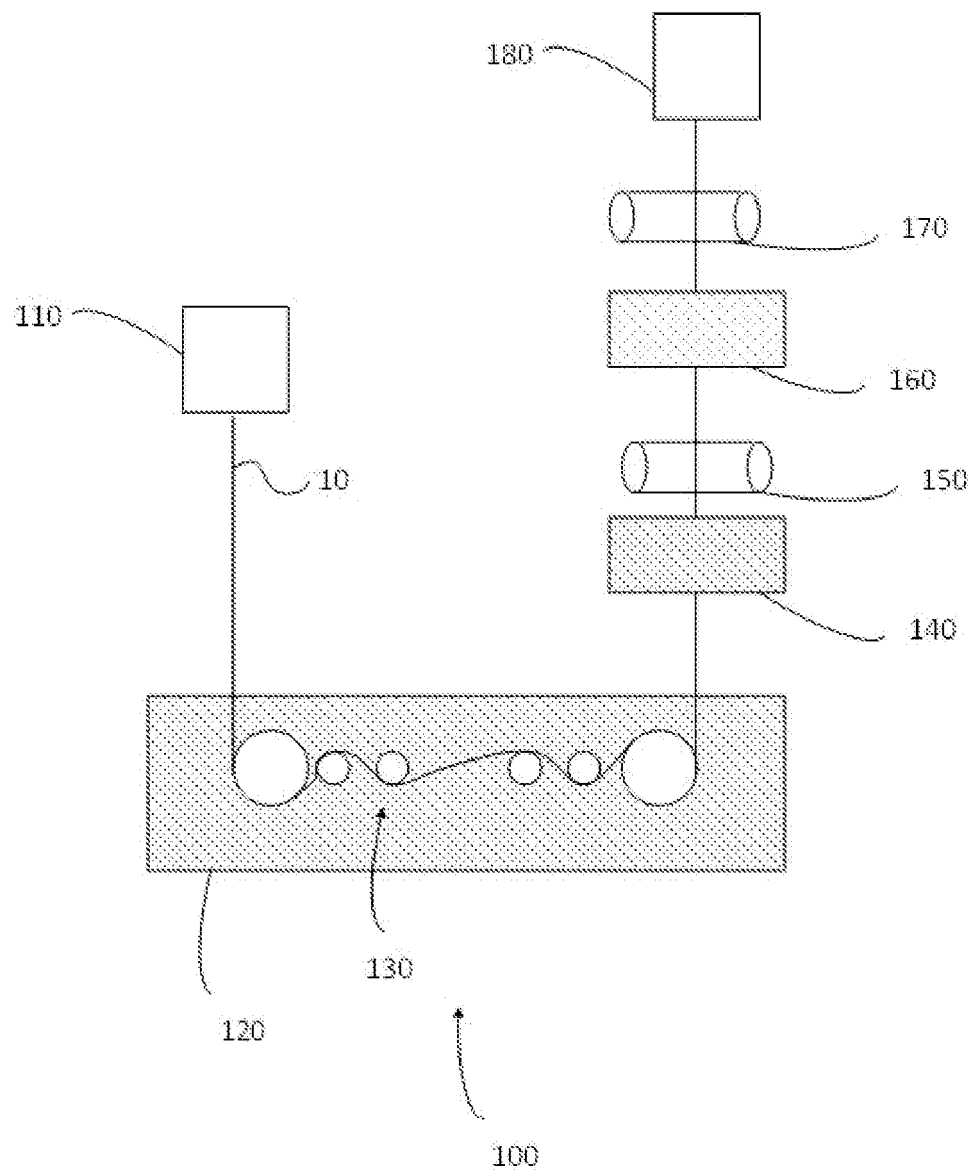
[Fig. 1]



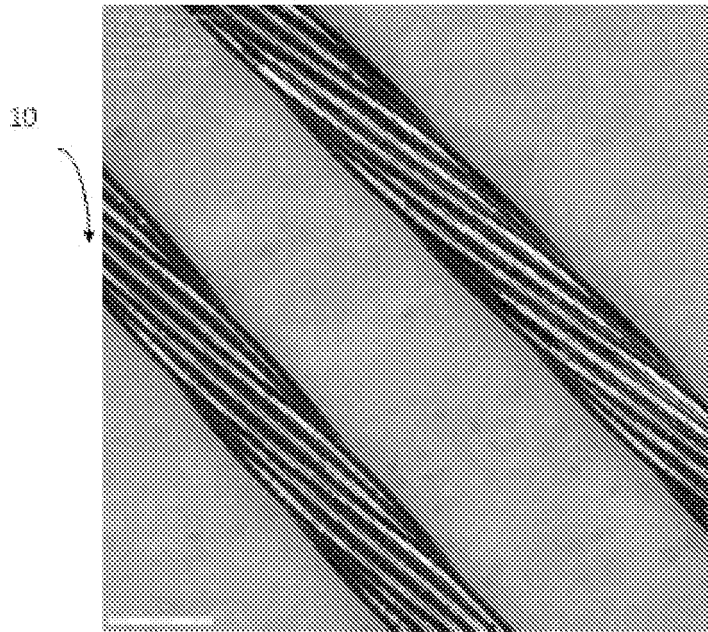
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 914932
FR 2212405

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	US 4 250 702 A (GUNDLACH RUDOLF) 17 février 1981 (1981-02-17)	11	B29B15/14 B05D7/14 B05D7/20
Y	* figure 7b * * colonne 1, ligne 5 - ligne 8 * * colonne 3, ligne 57 - ligne 61 * * colonne 7, ligne 35 - colonne 8, ligne 55 *	1-10, 12-15	
X	BR 8 900 969 A (BASF AG [DE]) 24 octobre 1989 (1989-10-24)	11	
Y	* figure 21 *	1-10, 12-15	
Y	US 2022/143913 A1 (DE BACKER WOUT [US] ET AL) 12 mai 2022 (2022-05-12) * alinéas [0036], [0038], [0039], [0047] *	1-10, 12-15	
Y,D	WO 2015/118041 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 août 2015 (2015-08-13) * revendication 19 *	1-10, 12-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B29B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juillet 2023		Jouannon, Fabien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212405 FA 914932**

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 **10-07-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4250702	A	17-02-1981	CA 1112525 A	17-11-1981
			CH 639519G A3	30-11-1983
			DE 2818386 A1	31-10-1979
			FR 2424345 A1	23-11-1979
			GB 2020335 A	14-11-1979
			JP S6315380 B2	04-04-1988
			JP S54156840 A	11-12-1979
			SE 438512 B	22-04-1985
			US 4250702 A	17-02-1981

BR 8900969	A	24-10-1989	AUCUN	

US 2022143913	A1	12-05-2022	EP 3934832 A1	12-01-2022
			US 2022143913 A1	12-05-2022
			WO 2020185862 A1	17-09-2020

WO 2015118041	A1	13-08-2015	CN 105980144 A	28-09-2016
			CN 108641624 A	12-10-2018
			EP 3102407 A1	14-12-2016
			FR 3017070 A1	07-08-2015
			JP 6553066 B2	07-08-2019
			JP 2017514010 A	01-06-2017
			PL 3102407 T3	30-05-2018
			US 2017174006 A1	22-06-2017
			WO 2015118041 A1	13-08-2015
