

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 086 296**

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

②1 N° d'enregistrement national : **18 58592**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 15/00** (2018.01), C 08 C 19/06, C 08 K 3/36,
5/092, 5/344, 5/134, C 08 J 5/10, B 60 C 1/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 21.09.18.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 27.03.20 Bulletin 20/13.

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

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

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : GAVARD LONCHAY Odile et THUILLEZ Anne Lise.

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

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

⑤4 **COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN ELASTOMERE EPOXYDE ET UN COMPOSE POLYPHENOLIQUE.**

⑤7 L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique, un imidazole, et au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.

FR 3 086 296 - A1



Domaine technique de l'invention

La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc à base d'élastomères comportant des fonctions époxydes et un composé polyphénolique, aux composites comprenant de telles compositions, ainsi qu'aux pneumatiques
5 comprenant de telles compositions ou de tels composites.

Art antérieur

Les nappes de renforcement des pneumatiques comprennent habituellement un mélange caoutchoutique dans lequel sont noyés des câbles de renforcement,
10 souvent métalliques et recouverts en surface de laiton. L'adhésion entre le mélange caoutchoutique et les câbles métalliques se crée via le phénomène de sulfuration de la surface laitonée du câble. Cependant, le mélange, tout comme les liaisons créées, peut évoluer sous l'effet de l'humidité, de la température ou d'éléments corrosifs et de leurs effets conjugués, par exemple l'effet conjugué de l'oxydation et
15 de la chaleur (thermo-oxydation) rencontré dans les pneumatiques.

Les phénomènes d'oxydation ont pu être peu à peu contrôlés grâce à la mise au point et à la commercialisation de divers agents antioxydants dont notamment des dérivés de la p-phénylènediamine ("PPD" ou "PPDA") tels que par exemple la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine ("I-PPD") ou N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine ("6-PPD"), des dérivés de la quinoléine ("TMQ"), à la fois excellents antioxydants et antiozonants (voir par exemple demandes de brevet
20 WO 2004/033548, WO 2005/063510, WO 2005/133666). Ces antioxydants sont aujourd'hui utilisés de manière systématique dans les compositions de caoutchouc diénique, en particulier dans les compositions pour pneumatiques, afin de combattre le vieillissement et une usure prématurée de ces pneumatiques.

La fonction d'adhésion impose généralement des formulations spécifiques pour la composition de caoutchouc, notamment la nécessité d'un taux de soufre et d'oxyde
30 de zinc élevé, une faible quantité d'acide stéarique, la présence de sel de cobalt, l'emploi d'accélérateur à phase retard longue. Or ces systèmes de vulcanisation à fort taux de soufre constituent une forte contrainte lors de la fabrication de semi-finis, en particulier pour éviter des réticulations prématurées, et entraînent une certaine sensibilité des mélanges à la thermo-oxydation.

Il est donc intéressant de pouvoir disposer de formulations permettant de s'affranchir du soufre dans les mélanges, tout en maintenant, voire améliorant, les performances en termes d'adhésion et en maintenant les propriétés telles que
5 l'allongement à rupture dans le temps notamment face aux phénomènes thermo-oxydatifs.

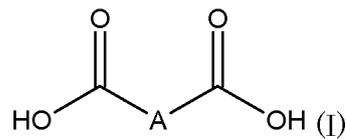
Ainsi, le document WO 2014/095586 décrit un pneumatique comprenant une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des
10 fonctions époxyde, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique et un imidazole visant à simplifier les compositions par rapport à d'autres systèmes de réticulation et à améliorer les propriétés hystérétiques. Cependant, ce document n'adresse pas le problème d'adhésion de la composition à des câbles ni l'évolution des propriétés dans le temps.

15

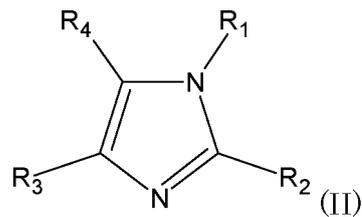
Poursuivant ses recherches, la demanderesse a découvert une composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique, un imidazole et au moins un composé polyphénolique spécifique
20 présentant des caractéristiques d'adhésion à un élément de renfort particulièrement intéressantes, en particulier pour la constitution de composites destinés à des pneumatiques. La composition selon l'invention permet ainsi d'obtenir une excellente adhésion aux éléments de renfort ne nécessitant ni vulcanisation ou sulfuration, ni présence de sels de cobalt et présente un très bon
25 maintien de ses propriétés au cours du temps, en particulier lorsqu'elle est soumise à des conditions thermo-oxydatives.

Description détaillée de l'invention

L'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins un
30 élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale
(I)



dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, un imidazole de
5 formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- 10 - R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle,
- et au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de
15 deux groupes hydroxyles vicinaux.

Définitions

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
20 constituants 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 ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

25 Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.

Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.

5 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).

10 Les composés comprenant du carbone 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. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

15

Élastomère comprenant des fonctions époxyde

Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant de manière connue synonymes et interchangeables) comprenant des fonctions époxydes, on entend tout type d'élastomère au sens connu de l'homme de l'art, qu'il s'agisse d'un
20 homopolymère ou d'un copolymère à bloc, statistique ou autre, ayant des propriétés élastomériques, fonctionnalisé époxyde (ou époxydé), c'est-à-dire porteur de groupes fonctionnels époxydes. On utilise indistinctement les expressions « élastomère comprenant des fonctions époxydes » ou « élastomère époxydé ».

25 Les élastomères époxydés sont, de manière connue, solides à température ambiante (20°C) ; on entend par solide toute substance n'ayant pas la capacité de prendre à terme, au plus tard au bout de 24 heures, sous le seul effet de la gravité et à température ambiante (20°C), la forme du récipient qui la contient.

30 La température de transition vitreuse Tg des élastomères décrits dans le présent texte est mesurée de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple et sauf indications différentes spécifiées, selon la norme ASTM D3418 de 1999.

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut contenir un seul élastomère époxydé ou un mélange de plusieurs élastomères époxydés (qu'on notera alors au singulier comme étant « l'élastomère époxydé » pour représenter la somme des élastomères époxydés de la composition), l'élastomère comprenant des
5 fonctions époxydes pouvant être utilisé en association avec tout type d'élastomère non époxydé, par exemple diénique, voire avec des élastomères autres que des élastomères diéniques.

L'élastomère époxydé est majoritaire dans la composition de caoutchouc selon
10 l'invention, c'est-à-dire qu'il est soit le seul élastomère, soit il est celui qui représente la plus grande masse, parmi les élastomères de la composition.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, de préférence
15 70 à 100 pce, d'élastomère époxydé majoritaire en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce et de préférence 0 à 30 pce, d'un ou plusieurs autres élastomères, minoritaires, non époxydés.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition
20 comporte pour la totalité des 100 pce d'élastomère, un ou plusieurs élastomères époxydés.

Le taux (% molaire) d'époxydation des élastomères époxydés peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence
25 dans un domaine de 0,1% à 80%, préférentiellement dans un domaine de 0,1% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%. Quand le taux d'époxydation est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 80%, les propriétés intrinsèques du polymère sont dégradées. Pour toutes ces raisons, le taux de fonctionnalisation, notamment d'époxydation,
30 est plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,3% à 30%, préférentiellement compris dans un domaine de 2,5% à 30%.

L'élastomère époxydé peut être choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques époxydés, les élastomères oléfiniques époxydés et les mélanges de ces

derniers. Préférentiellement, l'élastomère époxydé est choisi parmi les élastomères oléfiniques époxydés et les mélanges de ces derniers. Selon une autre variante préférentielle de l'invention, l'élastomère époxydé est choisi parmi les élastomères diéniques époxydés et les mélanges de ces derniers.

5

Par élastomère du type diénique époxydé, on rappelle que doit être entendu un élastomère qui est 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), ce polymère étant fonctionnalisé, c'est-à-dire qu'il est porteur de groupes fonctionnels époxydes.

Une première caractéristique des élastomères diéniques époxydés, est donc d'être des élastomères diéniques. Ces 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-oléfiniques 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%). Les élastomères diéniques compris dans la composition selon l'invention sont préférentiellement essentiellement insaturés.

On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention :

- (a) tout homopolymère d'un monomère diène conjugué ou non ayant de 4 à 18 atomes de carbone ;
- (b) tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère.

L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

À titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 12 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

- 5 À titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

10 À titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène.

À titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

15

On préfère utiliser au moins un élastomère diénique du type fortement insaturé, en particulier un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les polybutadiènes (BR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR) et les mélanges de tels copolymères.

25

Les élastomères diéniques ci-dessus 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.

30

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et

plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse 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 -25°C et -50°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 en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur 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.

Une deuxième caractéristique essentielle de l'élastomère diénique époxydé utile aux besoins de l'invention, est qu'il est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels époxydes.

Les fonctions époxydes présentes dans l'élastomère diénique sont obtenues par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, et seront soit portées directement par le squelette de la chaîne, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaîne élastomérique après copolymérisation.

Les élastomères diéniques époxydés peuvent par exemple être obtenus de manière connue par époxydation de l'élastomère diénique non époxydé équivalent, par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides

(tel que acide peracétique ou acide performique), voir notamment Kautsch. Gummi Kunstst. 2004, 57(3), 82. Les fonctions époxydes sont alors dans la chaîne de polymère. On peut citer notamment les caoutchoucs naturels époxydés (en abrégé "ENR") ; de tels ENR sont par exemple vendus sous les dénominations "ENR-25" et
5 "ENR-50" (taux d'époxydation respectifs de 25% et 50%) par la société Guthrie Polymer. Les BR époxydés sont eux aussi bien connus, vendus par exemple par la société Sartomer sous la dénomination "Poly Bd" (par exemple "Poly Bd 605E"). Les SBR époxydés peuvent être préparés par des techniques d'époxydation bien connues de l'homme du métier.

10

Des élastomères diéniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans US 2003/120007 ou EP 0763564, US 6903165 ou EP 1403287.

Préférentiellement, l'élastomère diénique époxydé est choisi dans le groupe
15 constitué par les caoutchoucs naturels (NR) époxydés (en abrégé "ENR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse époxydés, les polybutadiènes (BR) époxydés ayant préférentiellement un taux de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, les copolymères de butadiène-styrène (SBR) époxydés et les mélanges de ces élastomères.

20 Les élastomères diéniques époxydés peuvent également présenter des fonctions époxydes pendantes. Dans ce cas, ils peuvent être obtenus soit par modification post-polymérisation (voir par exemple J. Appl. Polym. Sci. 1999, 73, 1733), ou par copolymérisation radicalaire des monomères diéniques avec des monomères
25 porteurs de fonctions époxydes, notamment les esters de l'acide méthacrylique comportant des fonctions époxydes, comme par exemple le méthacrylate de glycidyle (cette polymérisation radicalaire, notamment en masse, en solution ou en milieu dispersé – notamment dispersion, émulsion ou suspension – est bien connue de l'homme du métier de la synthèse de polymères, citons par exemple la référence
30 suivante : Macromolécules 1998, 31, 2822) ou par l'utilisation d'oxydes de nitrile porteurs de fonctions époxydes. Par exemple, le document US20110098404 décrit la copolymérisation en émulsion du 1,3-butadiène, du styrène et du méthacrylate de glycidyle.

Par élastomère du type oléfinique époxydé, on rappelle que doit être entendu un élastomère fonctionnalisé époxyde, c'est-à-dire qu'il est porteur de groupes fonctionnels époxydes, et dont la chaîne élastomérique est une chaîne carbonée comportant majoritairement des unités monomériques oléfine notés O.

5

Les monomères O peuvent provenir de toute oléfine connue par l'homme de l'art, comme par exemple, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isobutylène, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles linéaires ou ramifiés.

10

Préférentiellement O est un motif éthylène [-CH₂-CH₂-], et dans ce cas préférentiel, l'élastomère oléfinique époxydé est un élastomère éthylénique époxydé, ce qui permet d'améliorer le compromis entre les performances de rigidité et d'hystérèse dans les compositions de caoutchouc selon l'invention.

15

Le taux molaire de O est supérieur à 50%. Plus précisément, le taux molaire de O est compris entre 50 et 95%, préférentiellement entre 65 et 85%. L'élastomère oléfinique au sens de la présente invention est donc un copolymère comportant également de 5 à 50% molaire de motifs non oléfiniques, c'est-à-dire différents de

20

O. Ces motifs non oléfiniques sont constitués en partie ou en totalité par des motifs porteurs des groupes fonctionnels époxydes, notés R, nécessaires aux besoins de l'invention.

25

Le taux (% molaire) de motif R des élastomères oléfiniques époxydés précédemment décrits peut varier dans une large part selon les modes de réalisation particuliers de l'invention, de préférence dans un domaine de 0,1% à 50%, préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 50%, plus préférentiellement dans un domaine de 0,3% à 30%, mieux, dans un domaine de 0,3 à 30%, et très préférentiellement dans un

30

domaine de 2,5 à 30%. Quand le taux de motifs R est inférieur à 0,1%, l'effet technique visé risque d'être insuffisant tandis qu'au-delà de 50%, l'élastomère ne serait plus majoritairement oléfinique.

Dans le cas où les motifs non oléfiniques ne sont pas intégralement des motifs R, d'autres motifs, notés A' sont présents dans la chaîne carbonée de façon à ce que le taux molaire total représenté par les monomères O, R et A' soit égal à 100%. Les monomères non oléfiniques utiles à la préparation des élastomères oléfiniques
5 époxydés peuvent être choisis parmi les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations et les monomères qui, une fois polymérisés, conduisent à des insaturations portées par la chaîne élastomère (autres que des monomères diéniques).

10 Les monomères non oléfiniques ne conduisant pas à des insaturations sont essentiellement des monomères vinyliques et acryliques/méthacryliques. Par exemple, de tels monomères peuvent être choisis parmi le styrène, le vinyle acétate, l'alcool vinylique, l'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, ces monomères étant éventuellement substitués par des groupes alkyles,
15 aryles ou d'autres groupes fonctionnalisés.

Par exemple également, les monomères non diéniques utiles à la préparation des élastomères oléfiniques porteurs d'insaturations par copolymérisation sont tous ceux connus de l'homme de l'art pour former des élastomères insaturés, tels que
20 par exemple le méthacrylate de dicyclopentadiényloxyéthyle.

Une caractéristique essentielle de l'élastomère oléfinique époxydé utile aux besoins de l'invention, est qu'il est fonctionnalisé, porteur de groupes fonctionnels époxydes.
25

Des élastomères oléfiniques époxydés et leurs procédés d'obtention sont bien connus de l'homme du métier. Des élastomères oléfiniques porteurs de groupes époxydes ont été décrits par exemple dans les documents EP 0247580 ou US 5576080. La société Arkema propose dans le commerce, des polyéthylènes
30 époxydés sous les dénominations commerciales « Lotader AX8840 » et « Lotader AX8900 ».

La fonction époxyde peut être portée directement par le squelette carboné, et est alors principalement obtenue par époxydation de doubles liaisons carbone-carbone

initialement présentes après copolymérisation. Cette époxydation de polymères insaturés est bien connue de l'homme du métier, et peut se faire par exemple par des procédés à base de chlorohydrine ou de bromohydrine, des procédés d'oxydation directe ou des procédés à base de peroxydes d'hydrogène, d'alkyl hydroperoxydes ou de peracides (tels que l'acide peracétique ou acide performique).

La fonction époxyde peut également être pendante et est alors soit déjà présente dans un monomère intervenant dans la copolymérisation avec l'oléfine (ce monomère peut être, par exemple, le méthacrylate de glycidyle, l'allylglycidyléther ou le vinylglycidyléther), soit obtenue par la modification post-copolymérisation d'une fonction pendante.

Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une Tg dans la très grande majorité des cas qui est négative (c'est-à-dire inférieure à 0°C).

Les élastomères oléfiniques époxydés présentent une masse molaire moyenne en nombre (Mn) d'au moins 10 000 g/mol, préférentiellement d'au moins 15 000 g/mol et d'au plus 1 500 000 g/mol. L'indice de polydispersité Ip, égal à Mw/Mn (Mw étant la masse molaire moyenne en poids), est compris entre 1,05 et 11,00.

De préférence, et en résumé, l'élastomère oléfinique comprenant des fonctions époxydes est donc un copolymère possédant au moins 50% (en moles) d'unités monomériques oléfine, et avec un nombre d'unités monomériques différentes supérieur ou égal à 2, préférentiellement de 2 à 5, et plus préférentiellement de 2 ou 3. Ce copolymère pourra être obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation d'un élastomère. Les fonctions époxydes présentes dans le copolymère oléfinique, obtenu par copolymérisation ou par modification post-polymérisation, seront soit portées directement par le squelette de la chaîne, soit portées par un groupe latéral selon le mode d'obtention, par exemple par époxydation ou toute autre modification des fonctions diéniques présentes dans la chaîne élastomérique après copolymérisation.

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 telle que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces
5 deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus
10 particulièrement les noirs de carbone renforçant 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
15 incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600). La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P0 : 0,1 à 0,3].

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

30 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 titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, 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
5 haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes
10 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.

15 La charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200
20 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière
25 soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120
30 pce de charge organique, particulièrement de noir de carbone, et optionnellement de la silice; la silice, lorsqu'elle est présente, est utilisée de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce). Ce mode de réalisation préférentiel est particulièrement préféré lorsque

l'élastomère majoritaire de la composition est un caoutchouc isoprénique époxydé, plus particulièrement du caoutchouc naturel époxydé.

Alternativement, selon un autre mode de réalisation préférentiel de l'invention, on
5 utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce). Ce mode de
10 réalisation préférentiel est également particulièrement préféré lorsque l'élastomère majoritaire de la composition est un caoutchouc isoprénique époxydé, plus particulièrement du caoutchouc naturel époxydé.

De préférence, la composition de caoutchouc selon l'invention est dépourvue d'agent
15 de couplage (ou agent de liaison). Par composition dépourvue d'un composé, on comprend que la composition ne comprend pas de ce composé introduit volontairement dans la composition et que ce composé, s'il est présent, l'est sous forme de traces liées par exemple au procédé de fabrication de la composition ou des éléments la composant. Par exemple, la composition dépourvue de ce composé
20 comprend une quantité inférieure ou égale à 0,2 pce, de préférence inférieure ou égale à 0,1 pce et de préférence inférieure ou égale à 0,05 pce de ce composé.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge
inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée
25 une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, permettant d'établir la liaison entre la charge et l'élastomère en présence ou non d'un agent de recouvrement ou de couplage.

30

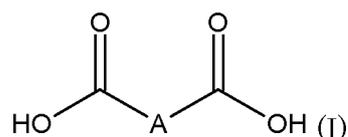
Système de réticulation

À l'élastomère époxydé et à la charge renforçante précédemment décrits est associé un système de réticulation, apte à réticuler ou durcir la composition de caoutchouc

selon l'invention. Ce système de réticulation comprend un polyacide carboxylique de formule générale (I) et un imidazole de formule générale (II).

- **Polyacide**

- 5 Le polyacide utile pour les besoins de l'invention est un polyacide carboxylique de formule générale (I)



- dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.
- 10

- De préférence dans le polyacide de formule générale (I), A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 300 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 100 atomes de carbone, et de manière très préférentielle de 2 à 50 atomes de carbone. Au-dessus de 1800 atomes de carbone, le polyacide est un agent de réticulation moins performant. Ainsi, A représente de préférence un groupement divalent hydrocarboné comportant de 3 à 50 atomes de carbone, préférentiellement de 5 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 8 à 50 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 10 à 40 atomes de carbone.
- 15
- Dans un arrangement particulier, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend entre 0,9 et 30 pce d'au moins un polyacide dont le groupement A comporte entre 10 et 40 atomes de carbone et entre 5 et 30 pce d'au moins un polyacide dont le groupement A comporte entre 100 et 300 atomes de carbone.
- 20

25

- Préférentiellement dans le polyacide de formule générale (I), A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique. De préférence, A peut être un groupement divalent de type aliphatique, ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique.
- 30
- Alternativement, et de préférence également, A peut être un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé, par exemple un groupement alkylène.

Le groupement A du polyacide de formule générale (I) peut être interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.

5

Egalement, le groupement A du polyacide de formule générale (I) peut être substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle.

10 Le polyacide de formule générale (I) peut comporter plus de deux fonctions acides carboxyliques, dans ce cas, le groupement A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques.

15

Selon un mode préférentiel, le radical A ne comporte pas d'autre fonction acide carboxylique, le polyacide est donc un diacide.

20 Le taux de polyacide est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce, plus préférentiellement de 0,4 à 30 pce, et plus préférentiellement encore de 0,9 à 25 pce. En dessous de 0,2 pce de polyacide, l'effet de la réticulation n'est pas sensible tandis qu'au-delà de 100 pce de polyacide, le polyacide, agent de réticulation, devient majoritaire en poids par rapport à la matrice élastomérique.

25

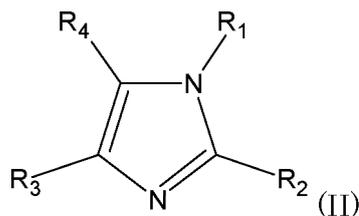
Les polyacides utiles pour les besoin de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que les voies chimiques décrites par exemple dans le document US 7534917 ainsi que dans les références que ce document cite, ou les voies
30 biologiques, telles que la fermentation décrite dans le document US 3843466.

Par exemple, à titre de polyacides disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer : l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, l'acide terephthalique ou

encore des polyacides tels que l'acide trimésique ou l'acide 3,4-bis(carboxyméthyl)cyclopentanecarboxylique.

- **Imidazole**

- 5 L'imidazole utile au système de réticulation selon l'invention est un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- R₂ représente un groupe hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué,
- ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué.

Par l'expression « éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes et/ou substitué », on entend que les groupes R₁, R₃ et R₄ peuvent, indépendamment et lorsqu'ils représentent un groupe hydrocarboné, être interrompus par un hétéroatome (c'est-à-dire en d'autres termes qu'un hétéroatome est intercalé dans la chaîne hydrocarbonée), préférentiellement choisi parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, et/ou substitués par un groupe fonctionnel. Par groupe fonctionnel, on entend un groupe comprenant un hétéroatome, préférentiellement choisi parmi les groupes amino, alkylamine, alcoyle et hydroxyle, préférentiellement choisi parmi les groupes hydroxyle et amino.

De préférence, l'imidazole de formule générale (II) possède des groupements tels que :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué,
- 5 - R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20
- 10 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à
- 15 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.

Préférentiellement, R₁ représente un groupement choisis parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone, éventuellement substitué. Plus préférentiellement, R₁ représente un

20 groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone. Encore plus préférentiellement, R₁ représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 9 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

25

De préférence, R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone,

30 éventuellement substitués. Alternativement et préférentiellement également, R₃ et R₄ représentent forment avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle phényle, cyclohexène, ou cyclopentène.

Pour un bon fonctionnement de l'invention, le taux d'imidazole est préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,01 à 4 équivalents molaires, et de préférence de 0,01 à 3 équivalents molaires, par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le polyacide carboxylique de formule générale (I). En dessous de 0,01 équivalents molaires, on n'observe pas d'effet du coagent imidazole par rapport à la situation où le polyacide est utilisé seul tandis qu'au-dessus d'une valeur de 4 équivalents molaires, on n'observe pas de bénéfice supplémentaire par rapport à des taux plus faibles. Ainsi, le taux d'imidazole est plus préférentiellement compris dans un domaine allant de 0,01 à 2,5 équivalents molaires, et de préférence de 0,01 à 2 équivalents molaires, et de manière encore plus préférentielle de 0,01 à 1,5 équivalents molaires et de manière préférée de 0,5 à 1,5 équivalents molaires par rapport aux fonctions acides carboxyliques présentes sur le polyacide carboxylique de formule générale (I).

Les imidazoles utiles pour les besoins de l'invention sont soit disponibles dans le commerce, soit facilement préparés par l'homme de l'art selon des techniques bien connues telles que décrites par exemple dans les documents JP2012211122, JP2007269658 ou encore dans *Science of Synthesis* **2002**, 12, 325-528.

Par exemple, à titre d'imidazoles disponibles dans le commerce et utiles aux besoins de l'invention, on peut citer le 1,2-diméthylimidazole, le 1-décyl-2-méthylimidazole, ou le 1-benzyl-2-méthylimidazole.

A l'évidence, et conformément à la définition de l'expression « à base de » pour la présente invention, une composition à base du polyacide de formule générale (I) et de l'imidazole de formule générale (II) présentés ci-dessus pourrait être une composition dans laquelle ledit polyacide et ledit imidazole auraient préalablement réagi ensemble pour former un sel entre une ou plusieurs fonctions acides du polyacide et respectivement un ou plusieurs noyaux imidazoles.

30

Composé polyphénolique

La composition selon l'invention comprend au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.

Par vicinaux, on entend que les deux groupes hydroxyles portés par le cycle aromatique sont en position ortho l'un par rapport à l'autre.

- 5 La masse molaire du composé polyphénolique est préférentiellement supérieure à 600 g/mol, préférentiellement supérieure à 800 g/mol, de manière préférée supérieure à 1000 g/mol et de manière très préférée supérieure à 1200 g/mol.

De manière préférée, le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, c'est-à-dire des esters d'acide gallique et de polyol, le polyol étant de préférence
10 choisi parmi les pentoses et les hexoses. De préférence, le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10 unités galloyles, de préférence comprenant de 5 à 10 unités galloyles. De manière préférée, le composé
15 polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl glucoses, les pentagalloyl glucoses et les décagalloyl glucoses, et de préférence parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose et l'acide tannique (ou beta-D-Glucose pentakis(3,4-dihydroxy-5-((3,4,5-trihydroxybenzoyl)oxy)benzoate)). De manière très préférée le composé polyphénolique est l'acide tannique.

20

La composition de caoutchouc selon l'invention présente des caractéristiques d'adhésion à un élément de renfort métallique particulièrement intéressantes, notamment grâce à la présence du composé polyphénolique, en particulier pour la constitution de composites, et tout particulièrement de composites à destination de
25 pneumatiques.

La composition de caoutchouc selon l'invention comprend préférentiellement de 0,1 à 30 pce de composé polyphénolique, préférentiellement de 2 à 30 pce et très préférentiellement de 5 à 25 pce. En deçà de 0,1 pce, le composé polyphénolique n'a
30 pas d'effet notable sur les propriétés d'adhésion de la composition de caoutchouc selon l'invention. Au-delà de 30 pce, on n'observe plus de gain significatif.

De manière surprenante, une très bonne adhésion de la composition selon l'invention sur des câbles de renforcement est obtenue sans qu'il soit besoin

d'utiliser de sels de cobalt. Ainsi, la composition selon l'invention est préférentiellement dépourvue de sels de cobalt, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, et dont l'effet connu est une amélioration de l'adhésion, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, plus préférentiellement moins de 5 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce.

Additifs divers

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels, connus de l'homme de l'art et 10 habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, en particulier de couches internes telles que définies ultérieurement dans la présente demande, comme par exemple des plastifiants (huiles plastifiantes et/ou résines plastifiantes), des charges renforçantes ou non renforçantes autres que celles précitées, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti- 15 ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269).

Ces compositions peuvent également contenir des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles, de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la 20 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 étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes (par exemple l'octyltriéthoxysilane, ou silane octéo), des polyols, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxylés ou 25 hydrolysables.

De manière préférentielle, les compositions de caoutchouc de l'invention sont dépourvues de système de réticulation autre que celui décrit précédemment, et qui comporte au moins un polyacide et au moins un imidazole. Dit autrement, le 30 système de réticulation à base d'au moins un polyacide et au moins un imidazole est préférentiellement le seul système de réticulation dans la composition de caoutchouc de l'invention. De préférence, les compositions de caoutchouc de l'invention sont dépourvues de système de vulcanisation, ou en contiennent moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2

pce. Ainsi, la composition de caoutchouc selon l'invention, est préférentiellement dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce. De même la composition est préférentiellement dépourvue de tout accélérateur ou activateur de vulcanisation, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce et plus préférentiellement moins de 0,2 pce.

De même la composition est préférentiellement dépourvue de sels de cobalt, tels qu'ils sont connus de l'homme du métier, et dont l'effet connu de l'Homme du métier est une amélioration de l'adhésion, ou en contient moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, plus préférentiellement moins de 0,2 pce et très préférentiellement moins de 0,1 pce.

Ainsi, de manière surprenante, une très bonne adhésion de la composition selon l'invention sur des câbles de renforcement est obtenue sans qu'il soit besoin d'utiliser de sels de cobalt.

Préparation des compositions de caoutchouc

La composition de caoutchouc conforme à l'invention peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique, qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type 'Banbury'), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, les charges, les éventuels autres additifs divers, éventuellement tout ou partie du système de réticulation. L'incorporation de la charge à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres

élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation.

- 5 La première phase est réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.
- une seconde phase de travail mécanique, qui est réalisée dans un mélangeur
10 externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation si cela n'a pas été fait lors de la première phase, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par
15 exemple entre 2 et 15 min.

La composition finale ainsi obtenue peut ensuite être calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de
20 caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

La composition peut être soit à l'état cru (avant réticulation ou vulcanisation), soit à l'état cuit (après réticulation ou vulcanisation), peut être un produit semi-fini qui peut être utilisé dans un pneumatique.

25

Composite

L'invention concerne également un composite à base au moins d'un élément de renfort et d'une composition de caoutchouc selon l'invention.

30 Par l'expression composite "à base au moins d'un élément de renfort et d'une composition selon l'invention", il faut entendre un composite comprenant l'élément de renfort et ladite composition, la composition ayant pu réagir avec la surface de l'élément de renfort lors des différentes phases de fabrication du composite, en

particulier au cours de la réticulation de la composition ou au cours de la confection du composite avant réticulation de la composition.

5 Ledit élément de renfort est un élément filaire. Il peut être tout ou partie métallique ou textile.

10 En particulier, ledit élément de renfort peut être de nature textile, c'est-à-dire réalisé dans un matériau organique, notamment polymérique, ou inorganique, comme par exemple le verre, le quartz, le basalte ou le carbone. Les matériaux polymériques peuvent être du type thermoplastique, comme par exemple les polyamides aliphatiques, notamment les polyamides 6-6, et les polyesters, notamment le polyéthylène téréphthalate. Les matériaux polymériques peuvent être du type non thermoplastique, comme par exemple les polyamides aromatiques, notamment l'aramide, et la cellulose, naturelle comme artificielle, notamment la
15 rayonne.

Dans un arrangement particulier, ledit élément de renfort comprend une surface métallique.

20 La surface métallique de l'élément de renfort constitue au moins une partie, et préférentiellement la totalité de la surface dudit élément et est destinée à entrer directement au contact de la composition selon l'invention. De préférence, l'élément de renfort est métallique, c'est-à-dire constitué d'un matériau métallique.

25 La composition selon l'invention enrobe au moins une partie de l'élément de renfort, préférentiellement la totalité dudit élément.

Selon une première variante de l'invention, la surface métallique de l'élément de renfort est faite d'un matériau différent du restant de l'élément de renfort.
30 Autrement dit, l'élément de renfort est fait d'un matériau qui est au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par une couche métallique qui constitue la surface métallique. Le matériau au moins en partie, préférentiellement totalement, recouvert par la surface métallique est de nature métallique ou non métallique, de préférence métallique.

Selon une deuxième variante de l'invention, l'élément de renfort est fait d'un même matériau, auquel cas l'élément de renfort est fait d'un métal qui est identique au métal de la surface métallique.

5

Selon un mode de réalisation de l'invention, la surface métallique comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux. Les alliages peuvent être par exemple des alliages binaires ou ternaires, comme l'acier, le bronze et le laiton. De préférence, le métal de la surface métallique est le fer, le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux. De manière plus préférentielle, le métal de la surface métallique est l'acier, le laiton (alliage Cu·Zn), le zinc ou le bronze (alliage Cu·Sn), de manière encore plus préférée le laiton ou l'acier, et de manière très préférée le laiton.

15

Dans la présente demande, l'expression « le métal de la surface métallique est le métal ci-après désigné » revient à dire que la surface métallique est en métal ci-après désigné. Par exemple l'expression « le métal de la surface métallique est le laiton » écrite plus haut signifie que la surface métallique est en laiton. Certains métaux étant sujets à l'oxydation au contact de l'air ambiant, le métal peut être en partie oxydé.

20

Lorsque la surface métallique est en acier, l'acier est préférentiellement un acier au carbone ou un acier inoxydable. Lorsque l'acier est un acier au carbone, sa teneur en carbone est de préférence comprise entre 0.01% et 1.2% ou entre 0.05% et 1.2%, ou bien encore entre 0.2% et 1.2%, notamment entre 0.4% et 1.1%. Lorsque l'acier est inoxydable, il comporte de préférence au moins 11% de chrome et au moins 50% de fer.

25

Selon un mode de réalisation préféré, le composite est un produit renforcé qui comprend plusieurs éléments de renforcement tels que définis ci-dessus et une gomme de calandrage dans laquelle sont noyés les éléments de renforcement, la gomme de calandrage consistant en la composition de caoutchouc selon l'invention. Selon ce mode de réalisation, les éléments de renforcement sont agencés

30

généralement côte à côte selon une direction principale. Pour une application envisagée dans le pneumatique, le composite peut donc constituer une armature de renforcement pour pneumatique.

5 Le composite conforme à l'invention peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Le composite est cuit après mise en contact du ou des éléments de renfort avec la composition de caoutchouc selon l'invention.

10 Le composite peut être fabriqué par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

- Réaliser deux couches de la composition selon l'invention,
- Prendre le ou les éléments de renfort en sandwich dans les deux couches en le(s) déposant entre les deux couches,
- Le cas échéant cuire le composite.

15

Alternativement, le composite peut être fabriqué en déposant l'élément de renfort sur une portion d'une couche, la couche est alors repliée sur elle-même pour couvrir l'élément de renfort qui est ainsi pris en sandwich sur toute sa longueur ou une partie de sa longueur.

20

La réalisation des couches peut se faire par calandrage. Au cours de la cuisson du composite, la composition de caoutchouc est réticulée.

25 Lorsque le composite est destiné à être utilisé en tant qu'armature de renforcement dans un pneumatique, la cuisson du composite a lieu généralement lors de la cuisson de l'enveloppe du pneumatique.

Pneumatique

30 Le pneumatique, autre objet de l'invention, a pour caractéristique essentielle de comprendre la composition ou le composite conforme à l'invention. Le pneumatique peut être à l'état cru (avant réticulation de la composition de caoutchouc) ou à l'état cuit (après réticulation de la composition de caoutchouc). Généralement, au cours de la fabrication du pneumatique, la composition ou le composite est déposé à l'état

cru (c'est-à-dire avant réticulation de la composition de caoutchouc) dans la structure du pneumatique avant l'étape de cuisson du pneumatique.

L'invention concerne particulièrement des pneumatiques destinés à équiper des
 5 véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("Sport Utility Vehicles"), ou deux roues (notamment motos), ou avions, ou encore 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, et autres.

10

Il est possible de définir au sein du pneumatique trois types de zones :

- La zone radialement extérieure et en contact avec l'air ambiant, cette zone étant essentiellement constituée de la bande de roulement et du flanc externe du pneumatique. Un flanc externe est une couche élastomérique disposée à
 15 l'extérieur de l'armature de carcasse par rapport à la cavité interne du pneumatique, entre le sommet et le bourrelet de sorte à couvrir totalement ou partiellement la zone de l'armature de carcasse s'étendant du sommet au bourrelet.
- La zone radialement intérieure et en contact avec le gaz de gonflage, cette zone
 20 étant généralement constituée par la couche étanche aux gaz de gonflage, parfois appelée couche étanche intérieure ou gomme intérieure (« inner liner » en anglais).
- La zone interne du pneumatique, c'est-à-dire celle comprise entre les zones
 25 extérieure et intérieure. Cette zone inclut des couches ou nappes qui sont appelées ici couches internes du pneumatique. Ce sont par exemple des nappes carcasses, des sous-couches de bande de roulement, des nappes de ceintures de pneumatiques ou tout autre couche qui n'est pas en contact avec l'air ambiant ou le gaz de gonflage du pneumatique.

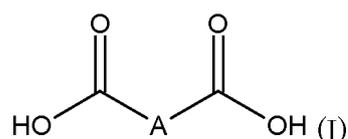
30 La composition définie dans la présente description est particulièrement bien adaptée aux couches internes des pneumatiques.

Aussi, l'invention concerne également un pneumatique comprenant une couche interne comportant une composition ou un composite selon la présente invention.

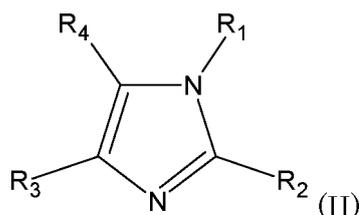
Selon l'invention, la couche interne peut être choisie dans le groupe constitué par les nappes carcasse, les nappes sommet, les bourrages-triangle, les pieds sommets, les couches de découplage, la sous-couche de bande de roulement et les combinaisons de ces couches internes. De préférence, la couche interne est choisie
 5 dans le groupe constitué par les nappes carcasses, les nappes sommet, les bourrages-triangle, les pieds sommets, les couches de découplage et les combinaisons de ces couches internes.

En plus des objets précédemment décrits, l'invention concerne au moins l'un des
 10 objets décrits aux points suivants :

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale (I)



15 dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, un imidazole de formule générale (II)



20 dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se
 25 rattachent, un cycle,

et au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.

- 5 2. Une composition selon le point précédent dans laquelle la masse molaire dudit composé polyphénolique est supérieure à 600 g/mol.
3. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, de
10 préférence parmi les esters d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.
4. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose
15 et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10, et de préférence de 5 à 10 unités galloyles.
5. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les trigalloyl
20 glucoses, les pentagalloyl glucoses et les décagalloyl glucoses, de préférence choisi parmi le 1,2,6-Trigalloyl glucose, le 1,3,6-Trigalloyl glucose, le 1,2,3,4,6-Pentagalloyl-glucose, et l'acide tannique.
6. Une composition selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle le
25 taux de composé polyphénolique dans la composition de caoutchouc est compris entre 0,1 et 25 pce.
7. Une composition selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle
30 ladite composition est dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce.
8. Une composition selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle ladite composition est dépourvue de sels de cobalt ou en contient moins de 1 pce.

9. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, de préférence de 2 à 300 atomes de carbone.
5
10. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A est un groupement divalent de type aliphatique, ou aromatique ou un groupement comportant au moins une partie aliphatique et une partie aromatique.
10
11. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A est un groupement divalent de type aliphatique saturé ou insaturé.
15
12. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A est un groupement alkylène.
13. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A est interrompu par au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre, de préférence l'oxygène.
20
14. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle A est substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, hydroxyle, alkoxy, amino et carbonyle.
25
15. Une composition selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle A est substitué par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et/ou par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés choisi parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, aryle, aralkyle, eux-même substitués par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques.
30
16. Une composition selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle le radical A ne comporte pas d'autre fonction acide carboxylique.

17. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce.
- 5
18. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents, dans laquelle :
- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué,
 - R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,
 - R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.
- 10
- 15
- 20
- 25
19. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle R₁ représente un groupement choisis parmi les groupements alkyles ayant de 2 à 12 atomes de carbone, ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone, éventuellement substitué.
- 30
20. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle R₁ représente un groupement aralkyle ayant de 7 à 13 atomes de carbone éventuellement substitué et R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

21. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle R3 et R4 représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 8 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 24 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 13 atomes de carbone; groupements qui peuvent éventuellement être substitués.
- 5
22. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.
- 10
23. Une composition de caoutchouc selon l'un quelconque des points précédents dans laquelle le taux de charge renforçante est comprise entre 20 et 200 pce.
- 15
24. Un composite à base d'au moins un élément de renfort et d'une composition selon l'un quelconque des points précédents.
- 20
25. Un composite selon le point 24 dans lequel l'élément de renfort comprend une surface métallique.
- 25
26. Un composite selon l'un quelconque des points 24 à 25 dans lequel la surface métallique dudit élément de renfort comprend un métal choisi dans le groupe constitué par le fer, le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, le cobalt, le nickel et les alliages comportant au moins un de ces métaux.
- 25
27. Un composite selon l'un quelconque des points 24 à 26 dans lequel le métal de la surface métallique est le fer, le cuivre, l'étain, le zinc ou un alliage comportant au moins un de ces métaux.
- 30
28. Un composite selon l'un quelconque des points 24 à 27 dans lequel le métal de la surface métallique est le laiton ou l'acier.
29. Un pneumatique comprenant une composition selon l'un quelconque des points 1 à 23.

30. Un pneumatique comprenant une couche interne comprenant une composition selon l'un quelconque des points 1 à 23.

5 Exemples

La qualité de la liaison entre la composition de caoutchouc et l'élément de renfort est déterminée par un test dans lequel on mesure la force nécessaire pour extraire des tronçons de fils unitaires présentant une surface métallique, de la composition de caoutchouc réticulée. À cette fin, on prépare des composites sous la forme d'éprouvette contenant d'une part des fils unitaires métalliques à titre d'élément de renfort présentant une surface métallique et d'autre part un mélange élastomère comprenant la composition de caoutchouc réticulée.

Préparation des compositions de caoutchouc

15 On procède pour préparer les de caoutchouc T2 et C1 de la manière suivante : on introduit dans un mélangeur interne (taux de remplissage final : environ 70% en volume), dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, successivement le polymère comprenant des fonctions époxyde, puis tous les autres constituants du mélange. On conduit alors un travail thermomécanique en une étape jusqu'à

20 atteindre une température maximale de « tombée » de 150°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout. La composition T1 est préparée de la même manière, à l'exception du soufre et de l'accélérateur qui sont ajoutés dans le mélangeur externe. Cette composition représente un mélange de calandrage classique connue

25 de l'Homme du métier.

Les différentes compositions de caoutchouc préparées sont présentées dans les Tableaux 1a et 1b.

30

Tableau 1a

	T1
NR (1)	100
Noir N326 (2)	65

	T1
Sels de Cobalt (3)	1,5
Acide stéarique (4)	0.6
ZNO (5)	8
CTP (6)	0.2
Soufre insoluble	5.5
Accélérateur TBBS (7)	0.8
6PPD (11)	2
Acide tannique (14)	0

Tableau 1b

	T2	C1
eNR25 (8)	100	100
Silice 160 MP (9)	60	60
Silane Octéo (10)	4,8	4,8
6PPD (11)	1,5	1,5
Diacide PBACN (12)	24,8	24,8
Imidazole BMI (13)	2,2	2,2
Acide tannique (14)	0	10

Pour les tableaux 1a et 1b, toutes les compositions sont données en pce. Les légendes suivantes s'appliquent aux deux tableaux.

- 5
- (1) Caoutchouc naturel
- (2) Noir de carbone N326 (selon la norme ASTM D-1765)
- (3) Naphténate de cobalt – N° de produit 60830 de la société Fluka
- (4) Stéarine (« Pristerene 4931 » de la société Uniqema)
- 10
- (5) Oxyde de zinc, grade industriel, société Umicore
- (6) N-(cyclohexylthio)phtalimide, commercialisé sous la dénomination « Vulkalent G » par Lanxess ou aussi « Duslin P » par Duslo
- (7) N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide « Santocure TBBS » de la société Flexsys
- (8) Caoutchouc Naturel Epoxydé, « ENR-25 », de la société Guthrie Polymer ;
- 15
- (9) Silice 160 MP, « Zeosil 1165MP » de la société Rhodia ;
- (10) « Dynasytan Octeo », de la société Degussa ;
- (11) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine (Santoflex 6-PPD de la société Flexsys) ;
- (12) Poly(acrylonitrile-co-butadiène), dicarboxy terminated, Sigma-Aldrich ref.418870, Mn=3800 g/mol ;

(13) 1-benzyl-2-méthylimidazole, CAS = 13750-62-4 de la société Sigma-Aldrich ;

(14) CAS 1401-55-4 fourni par Sigma-Aldrich

La composition « T1 » est une composition typique de calandrage pour nappe de
5 travail de type « Tourisme ». La composition « T2 » est identique à la composition
« C1 » mais ne comporte aucun composé polyphénolique spécifique.

Préparation des éprouvettes

Les compositions de caoutchouc ainsi préparées sont utilisées pour confectionner
10 des éprouvettes selon le protocole suivant :

Les compositions sont calandrées sous la forme de plaques, dites plaques crues. Des
éprouvettes de caoutchouterie sont confectionnées en soumettant ces plaques crues
à la cuisson à 170°C pendant un temps variant de 5 min à 90 min selon la
15 composition sous pression de 5.5 tonnes.

Pour fabriquer des éprouvettes d'adhésion, on confectionne un bloc de caoutchouc
constitué de deux plaques crues, appliquées l'une sur l'autre avant cuisson. Les
deux plaques du bloc consistent en la même composition de caoutchouc. C'est lors
20 de la confection du bloc que les éléments de renfort sont emprisonnés entre les
deux plaques 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 de longueur suffisante pour la
traction ultérieure. Le bloc comportant les éléments de renfort est alors cuit à
170°C pendant un temps variant de 5 min à 90 min selon la composition sous
25 pression de 5.5 tonnes.

Les éléments de renforts sont un assemblage de deux fils unitaires de 0,30 mm de
diamètre (câbles « 2.30 ») utilisés très couramment pour la réalisation des nappes
de travail des pneumatiques de type Tourisme ; l'épaisseur du revêtement en laiton
30 va de 50 nm à 300 nm.

Les éprouvettes ainsi préparées avec des compositions conformes correspondent à
des composites conformes à l'invention.

Mesures réalisées

- Adhésion

À l'issue de la cuisson des éprouvettes d'adhésion précédemment décrites, l'éprouvette ainsi constituée du bloc réticulé et des fils unitaires est mise en place
 5 dans les mâchoires d'une machine de traction adaptée pour permettre de tester chaque tronçon isolément, à une vitesse et une température données (par exemple, dans le cas présent, à 100 mm/min et température ambiante).

On caractérise les niveaux d'adhésion en mesurant la force dite d'arrachement, en
 10 N/mm², pour arracher les tronçons de l'éprouvette.

- Essais de traction

Les essais ont été effectués sur les éprouvettes de caoutchouerie conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. Toutes les mesures de traction
 15 ont été effectuées dans les conditions normales de température (23±2°C) et d'hygrométrie (50±5% d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

On a mesuré les allongements à la rupture (AR en %), à 23°C ± 2°C, selon la norme
 20 NF T 46-002, sur les éprouvettes de caoutchouerie cuites.

- Pertes hystérétiques

On estime la résistance au roulement par la mesure des pertes d'énergie par mesure, à une température de 60°C, de l'énergie restituée au sixième rebond d'un
 25 échantillon auquel on a imposé une énergie initiale, telle que décrite dans la norme DIN 53-512 d'avril 2000. Cette mesure est notée P60 et calculée comme suit : $P60(\%) = 100 \times (E_0 - E_1) / E_0$, où E_0 représente l'énergie initiale et E_1 l'énergie restituée. Plus cette valeur est faible, plus la résistance au roulement d'un pneumatique qui comprend la composition correspondante est réduite et donc améliorée.

30

Les propriétés des éprouvettes de caoutchouerie et d'adhésion réalisées à partir des différentes compositions ont été évaluées et sont présentées dans le tableau 2 ci-dessous. Ces propriétés ont été évaluées à l'initial, puis après un vieillissement

des éprouvettes à 55°C et sous une humidité relative de 60% pendant une durée de 14 jours, puis de 28 jours.

Ces conditions permettent de faire subir aux différentes éprouvettes un
5 vieillissement de type thermo-oxydatif représentatif du vieillissement rencontré sur la durée de vie d'un pneumatique.

Les résultats des différentes mesures sont exprimés en base 100, la valeur de 100 correspondant à la valeur de la propriété mesurée lorsque l'échantillon est à l'état
10 initial, c'est-à-dire qu'il vient d'être produit et n'a subi aucun vieillissement (T=0). Ils sont reportés au Tableau 2.

Tableau 2

	T1	T2	C1
Adhésion			
T=0j	100	(*)	100
T=14j	103	n.m.	132
T=28j	93	n.m.	152
Allongement à Rupture			
T=0j	100	100	100
T=14j	81	116	105
T=28j	75	110	105
P60			
T=0j	100	100	100
T=14j	102	101	101

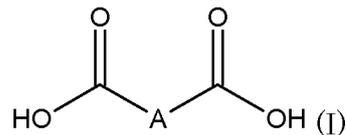
(*) Adhésion initiale non satisfaisante : les mesures en vieillissement n'ont pas été réalisées

15 n.m. : non mesuré

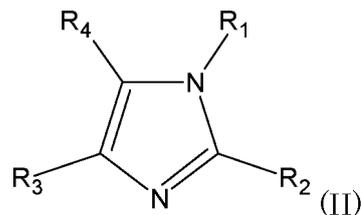
On observe que la composition conforme à l'invention maintient, voire améliore ses propriétés d'adhésion au cours du temps. Les valeurs initiales d'adhésion de la composition T2 sont trop faibles pour une utilisation en composite. L'étude de
20 vieillissement n'a pas été réalisée sur cette propriété pour cette composition. On note la stabilité des propriétés d'allongement à rupture de la composition conforme ainsi que des pertes hystérétiques.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère comprenant des fonctions époxyde, au moins une charge renforçante, un système de réticulation comprenant un polyacide carboxylique de formule générale (I)



- dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement hydrocarboné comportant au moins 1 atome de carbone, éventuellement substitué et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, un imidazole de formule générale (II)



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné ou un atome d'hydrogène,
- R₂ représente un groupement hydrocarboné,
- R₃ et R₄ représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble, avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle,

et au moins un composé polyphénolique comprenant au moins trois cycles aromatiques comprenant 6 atomes de carbone, chacun étant porteur au moins de deux groupes hydroxyles vicinaux.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication précédente dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les gallotannins, de préférence parmi les esters d'acide gallique et d'un polyol choisi parmi les pentoses et les hexoses.

3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé polyphénolique est choisi parmi les esters de glucose et d'acide gallique, de manière préférée choisi parmi les polygalloyl glucoses comprenant de 3 à 10, et de préférence de 5 à 10 unités galloyles.
5
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de composé polyphénolique dans la composition de caoutchouc est compris entre 0,1 et 25 pce.
- 10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite composition est dépourvue de soufre moléculaire ou en contient moins de 1 pce.
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle ladite composition est dépourvue de sels de cobalt ou en contient moins de 1 pce.
- 20 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle A représente une liaison covalente ou un groupement divalent hydrocarboné comportant de 1 à 1800 atomes de carbone, de préférence de 2 à 300 atomes de carbone.
- 25 8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de poly-acide est compris dans un domaine allant de 0,2 à 100 pce, de préférence de 0,2 à 50 pce.
- 30 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :
 - R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitué,

- R₂ représente un groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryle ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyle ayant de 7 à 25 atomes de carbone,
 - R₃ et R₄ représentent indépendamment des groupements identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène ou les groupements alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyles ayant de 5 à 24 atomes de carbone, aryles ayant de 6 à 30 atomes de carbone ou aralkyles ayant de 7 à 25 atomes de carbone, éventuellement substitués, ou encore R₃ et R₄ forment ensemble avec les atomes de carbone du cycle imidazole auxquels ils se rattachent, un cycle choisi parmi les cycles aromatiques, hétéroaromatiques ou aliphatiques, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence 5 ou 6 atomes de carbone.
10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la charge renforçante comporte du noir de carbone, de la silice ou un mélange de noir de carbone et de silice.
11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le taux de charge renforçante est comprise entre 20 et 200 pce.
12. Composite à base d'au moins un élément de renfort et d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
13. Composite selon la revendication 12 dans lequel l'élément de renfort comprend une surface métallique.
14. Pneumatique comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 11.
15. Pneumatique comprenant une couche interne comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

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

 N° d'enregistrement
 national

 FA 858681
 FR 1858592

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		
Y	DATABASE WPI Week 200053 Thomson Scientific, London, GB; AN 2000-567359 XP002791579, -& JP 2000 160479 A (TORAY IND INC) 13 juin 2000 (2000-06-13) * abrégé *	1-15	C08L15/00 C08C19/06 C08K3/36 C08K5/092 C08K5/3445 C08K5/134 C08J5/10 B60C1/00
A	----- KR 2014 0126489 A (HANKOOK TIRE CO LTD [KR]) 31 octobre 2014 (2014-10-31) -----	1-15	
Y	DATABASE WPI Week 201356 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-B52391 XP002791580, -& CN 102 746 543 A (SHANDONG QIMEIDA TIRE CO LTD) 24 octobre 2012 (2012-10-24) * abrégé *	1-15	
A	----- CN 107 652 558 A (ZHOU LI) 2 février 2018 (2018-02-02) -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	----- WO 2014/095585 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 26 juin 2014 (2014-06-26) * alinéa [0102]; revendications; tableau 1 *	1-15	B60C C09J C08C C08K
Y	----- WO 2017/081387 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 18 mai 2017 (2017-05-18) * page 4, lignes 28-30 * * page 4, ligne 40 - page 5, ligne 10 * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juin 2019		Lohner, Pierre	
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 1858592 FA 858681**

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 **04-06-2019**

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
JP 2000160479	A	13-06-2000	AUCUN	

KR 20140126489	A	31-10-2014	AUCUN	

CN 102746543	A	24-10-2012	AUCUN	

CN 107652558	A	02-02-2018	AUCUN	

WO 2014095585	A1	26-06-2014	CN 104884267 A	02-09-2015
			EP 2931530 A1	21-10-2015
			FR 2999588 A1	20-06-2014
			JP 6317757 B2	25-04-2018
			JP 2016505673 A	25-02-2016
			US 2015299435 A1	22-10-2015
			WO 2014095585 A1	26-06-2014

WO 2017081387	A1	18-05-2017	BR 112018009702 A2	06-11-2018
			CN 108136836 A	08-06-2018
			EP 3374201 A1	19-09-2018
			FR 3043591 A1	19-05-2017
			JP 2018536739 A	13-12-2018
			US 2018326786 A1	15-11-2018
			WO 2017081387 A1	18-05-2017
