(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 juin 2017 (22.06.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/103406 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 61/12 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08G 8/04 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C07C 45/71* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C07C 47/575* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053331

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2016 (12.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1562292 14 décembre 2015 (14.12.2015) FR
1562293 14 décembre 2015 (14.12.2015) FR

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

(72) Inventeurs : **THUILLIEZ, Anne-Lise**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **GAVARD-LONCHAY, Odile**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **DOISNEAU, David**; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-ferrand Cedex 9 (FR). **LOUBAT, Cédric**; Société Specific Polymers, 150 Avenue des Cocardieres, 34160 Castries (FR). **CROUZET, Quentin**; Société Specific Polymers, 150 Avenue des Cocardieres, 34160 Castries (FR).

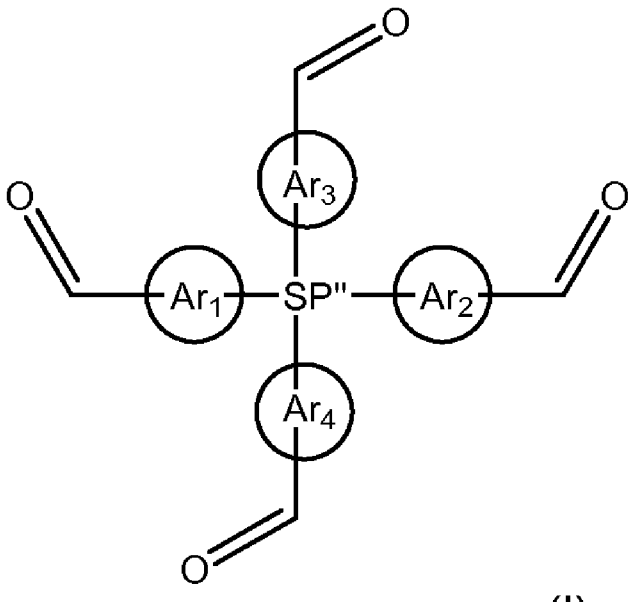
(74) Mandataire : **DESBORDES, Guillaume**; Manufacture Francaise Des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : BRANCHED COMPOUND FOR INCREASING THE FLUIDITY OF A RUBBER COMPOSITION COMPRISING A PHENOL-ALDEHYDE RESIN CONTAINING SAID COMPOUND

(54) Titre : COMPOSÉ RAMIFIÉ POUR AUGMENTER LA FLUIDITÉ D'UNE COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE RÉSINE PHÉNOL-ALDÉHYDE À BASE DU COMPOSÉ



(W2) (I)

(57) Abstract : The compound has formula (I) W2, in which each group Ar_1, Ar_2, Ar_3 and Ar_4 represent, independently of each other, an optionally substituted aromatic ring; SP" is a linking group linking groups Ar_1, Ar_2, Ar_3 and Ar_4 to one another, SP" dividing groups Ar_1, Ar_2, Ar_3 and Ar_4 into pairs using at least two covalent bonds.

(57) Abrégé : Le composé présente une formule (I) W2 : dans laquelle : chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué; SP" est un groupe de liaison qui relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP" séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes.

WO 2017/103406 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

Composé ramifié pour augmenter la fluidité d'une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base du composé

[001] L'invention concerne un composé, un procédé de fabrication de ce composé et une utilisation de ce composé.

[002] Il est connu d'utiliser dans certaines parties des pneumatiques, des compositions de caoutchouc présentant une forte rigidité lors de faibles déformations du pneumatique. La résistance aux faibles déformations est une des propriétés que doit présenter un pneumatique pour répondre aux sollicitations auxquelles il est soumis.

[003] Une forte rigidité peut être obtenue en utilisant un système de vulcanisation dit concentré, c'est-à-dire comprenant notamment des taux de soufre et d'accélérateur de vulcanisation relativement élevés.

[004] Toutefois, un tel système de vulcanisation concentré pénalise le vieillissement à cru de la composition. Ainsi, lorsque la composition est sous forme de produit semi-fini, par exemple de bande de gomme, le soufre peut migrer en surface du produit semi-fini. Ce phénomène, appelé effleurissement, entraine une pénalisation du collant à cru du produit semi-fini lors de son stockage prolongé, avec pour conséquence une dégradation de l'adhésion entre les produits semi-finis lors de la fabrication du pneumatique.

[005] Par ailleurs, le stockage de la composition crue contenant un système de vulcanisation concentré est susceptible d'entrainer une diminution de la phase retard de la composition lors de sa vulcanisation, c'est-à-dire le temps précédant le début de la vulcanisation. En conséquence, la composition peut commencer à cuire prématurément dans certains outils de mise en forme et la cinétique de vulcanisation est susceptible d'être modifiée et le rendement de vulcanisation d'être dégradé.

[006] Un tel système de vulcanisation concentré pénalise également le vieillissement à cuit. En effet, on observe une dégradation des propriétés mécaniques de la composition cuite, notamment aux limites, par exemple de l'allongement à rupture.

[007] Une forte rigidité peut autrement être obtenue en augmentant le taux de charge renforçante.

[008] Toutefois, de manière connue, l'augmentation de la rigidité d'une composition de caoutchouc en augmentant le taux de charge peut pénaliser les propriétés d'hystérèse et donc de résistance au roulement des pneumatiques. Or, on cherche toujours à baisser la résistance au roulement des pneumatiques pour diminuer la consommation en carburant et ainsi préserver l'environnement.

[009] Enfin, une rigidité élevée peut être obtenue en incorporant certaines résines renforçantes comme divulgué dans WO 02/10269.

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

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

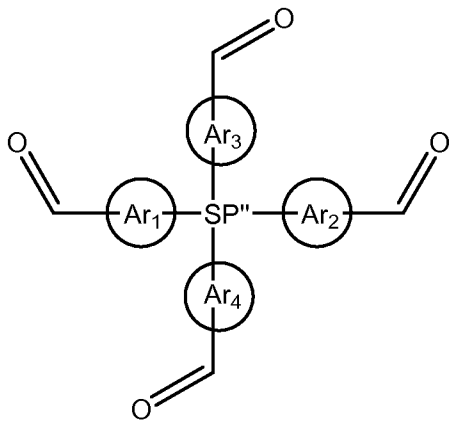
[012] Les accepteurs de méthylène classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques sont des résines phénoliques précondensées.

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

[014] L'invention a pour but de fournir une composition de caoutchouc rigidifiée au moyen de composés à faible impact environnemental.

[015] L'invention a pour but de permettre un renforcement d'une composition de caoutchouc au moyen d'une résine renforçante, la composition de caoutchouc présentant une fluidité suffisante pour la mise en forme de la composition de caoutchouc dans des conditions industrielles classiques.

[016] A cet effet, l'invention a pour objet un composé présentant une formule **W2** :



(W2)

dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué ;

[017] SP'' relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes. Grâce à la structure particulière du composé selon l'invention, la fluidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'un polyphénol aromatique et d'un composé selon l'invention peut être modulée de façon à rendre cette dernière processable et à permettre sa mise en forme dans des conditions industrielles classiques. En effet, un problème lié à l'utilisation de certaines résines renforçantes de l'état de la technique est la diminution de la fluidité de la composition de caoutchouc à l'état cru. En effet, après l'étape de fabrication de la composition de caoutchouc comprenant les constituants de la résine renforçante, la composition à l'état cru est mise en forme par exemple par calandrage, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc. Or, en diminuant la fluidité de la composition de caoutchouc à l'état cru, certaines résines renforçantes de l'état de la technique gênent la mise en forme de la composition de caoutchouc dans des conditions industrielles classiques.

[018] Les inventeurs à l'origine de l'invention émettent l'hypothèse que le groupe SP agit comme un groupe assouplissant structurellement le composé selon l'invention et donc permettant d'augmenter la fluidité de la composition de caoutchouc. En outre, contrairement aux résines renforçantes de l'état de la technique, l'obtention de cette fluidité n'empêche pas d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant une rigidité à basse déformation largement améliorée par rapport aux compositions de caoutchouc classiques. Ainsi, l'invention permet d'augmenter la fluidité sans réduire la rigidité, voire même tout en l'augmentant.

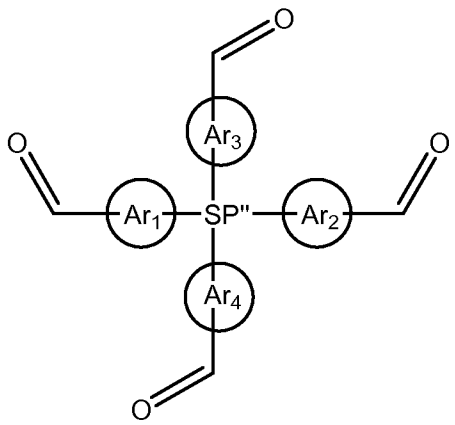
[019] De plus, le composé ou aldéhyde de formule **W2** est très avantageux car il permet

d'éviter la production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques. En effet, la combinaison de résine phénolique classiquement utilisée en tant qu'accepteur de méthylene avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène dans l'état de la technique, produit du formaldéhyde au cours de la vulcanisation par cuisson de la composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de caoutchouc en raison de l'impact environnemental de ces composés et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la règlementation européenne, sur ce type de composé.

[020] Par « liaison covalente », on entend une liaison reliant deux atomes entre eux, chaque atome mettant en jeu un électron dans le cas d'une liaison simple et plusieurs dans le cas d'une liaison double ou triple. Ainsi, au sens de la présente invention, une liaison covalente peut être simple, double ou triple.

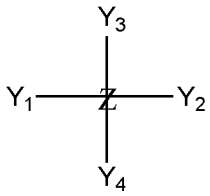
[021] Par « noyau aromatique », on entend un cycle respectant la règle de Hückel. Des exemples de noyaux aromatiques sont les hydrocarbures aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le benzène, les hétérocycles aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le furane, le pyrrole, le thiophène et la pyridine.

[022] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un composé de formule **W2** :



(W2)dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué ;
- SP'' relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes et SP'' représente un groupe de formule **SP2** :

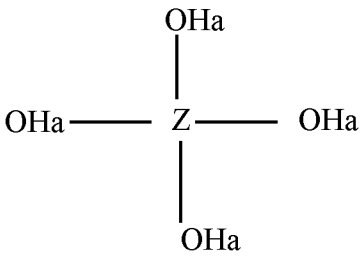


(SP2)

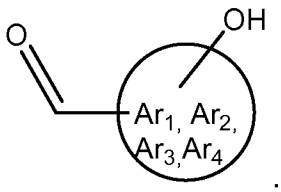
avec

- Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 étant identiques
- Z représentant un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué ;

Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 reliant directement Z et respectivement Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 et représente chacun l'oxygène, procédé dans lequel on fait réagir :

- un réactif de formule 

dans laquelle Ha représente un halogène, et

- un réactif de formule 

.

[023] L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un composé selon l'invention tel que défini dans une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé pour augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc.

[024] L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un composé selon l'invention tel que défini ci-dessus pour augmenter la fluidité d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

[025] L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un composé selon l'invention tel que défini ci-dessus pour maintenir la rigidité avec l'augmentation de la température d'une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

[026] Par l'expression « résine à base de », il faut bien entendu comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base

utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases du procédé de fabrication de la composition, des composites ou du pneumatique, en particulier au cours d'une étape de cuisson. Ainsi, on pourra également prévoir que le polyphénol aromatique et/ou le composé selon l'invention est/sont issu(s) d'un précurseur respectivement de ce polyphénol aromatique et/ou du composé selon l'invention.

[027] Ainsi, l'invention permet de fabriquer une composition de caoutchouc comprenant au moins une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un composé selon l'invention et d'au moins un polyphénol aromatique.

[028] L'invention permet également de fabriquer une composition de caoutchouc comprenant au moins un composé selon l'invention et au moins un polyphénol aromatique.

[029] L'invention peut également permettre de mettre en œuvre un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc, comprenant une étape de mélangeage d'au moins un composé selon l'invention et d'au moins un polyphénol aromatique.

[030] De préférence, durant l'étape de mélangeage, on mélange également au moins un élastomère à la composition.

[031] L'invention peut également permettre de mettre en œuvre un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit, comprenant :

- une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage d'au moins un composé selon l'invention et d'au moins un polyphénol aromatique,
- puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,
- puis, une étape de vulcanisation de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule une résine phénol-aldéhyde à base du composé selon l'invention et du polyphénol aromatique.

[032] Alternativement, l'étape de réticulation par vulcanisation ou cuisson peut être remplacée par une étape de réticulation utilisant un autre système de réticulation que le soufre.

[033] Ainsi, l'utilisation du composé selon l'invention permet également d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant une rigidité à basse déformation largement améliorée par rapport aux compositions de caoutchouc classiques.

[034] Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant. Une composition de caoutchouc comprend donc une matrice d'élastomère ou de caoutchouc dans laquelle est dispersé au moins l'autre composant. Une composition de caoutchouc est dans un état plastique à l'état cru (non-réticulé) et dans un état élastique à

l'état cuit (réticulé) mais en aucun cas dans un état liquide. Une composition de caoutchouc ne doit pas être confondue avec un latex d'élastomère qui est une composition dans un état liquide comprenant un solvant liquide, généralement de l'eau, et au moins un élastomère ou un caoutchouc dispersé dans le solvant liquide de façon à former une émulsion. Ainsi, la composition de caoutchouc n'est pas une composition adhésive aqueuse.

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

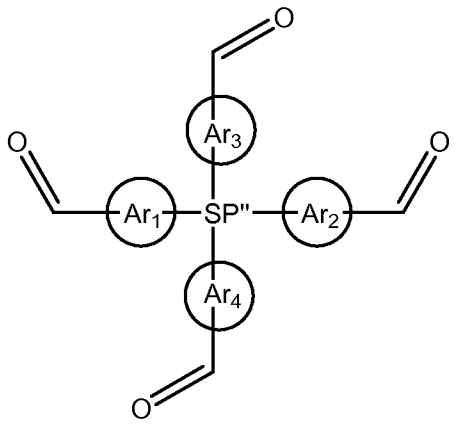
[036] Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages en poids. Le sigle « pce » signifie parties en poids pour cent parties d'élastomère.

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

[038] Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés 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.

[039] **<u>Composé selon l'invention</u>**

[040] Le composé de l'invention est de formule **W2** :



(W2)

dans laquelle :

chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau

aromatique, éventuellement substitué ;

SP'' relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes.

[041] Un tel composé présente un groupe SP'' ramifié permettant de créer un nœud de réticulation supplémentaire dans le réseau créé par la résine phénol-aldéhyde. Ainsi, on augmente la rigidité à cuit de la composition de caoutchouc.

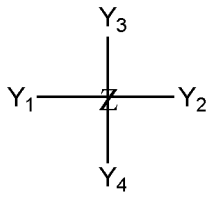
[042] De préférence, SP '' représente un radical au moins tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué. Un tel radical tétravalent peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P.

[043] Le groupe de liaison SP'' est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis du polyphénol aromatique.

[044] Le groupe de liaison SP'' est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis des autres constituants de la composition de caoutchouc.

[045]

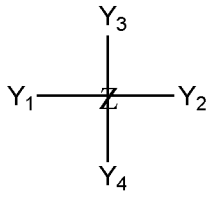
[046] Par fonction réactive, on entend ici une fonction qui réagirait dans des conditions réactionnelles nécessaires à la réticulation de la résine phénol-aldéhyde. Avantageusement, le groupe SP'' représente un groupe de formule **SP2** :



(SP2)

avec Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 représentant chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe CH_2, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO_2, de préférence, dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO_2 et plus préférentiellement Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 représentant chacun l'oxygène. Dans ce mode de réalisation, Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 relient de préférence directement Z et respectivement Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

[047] Avantageusement, le groupe SP'' représente un groupe de formule **SP2** :

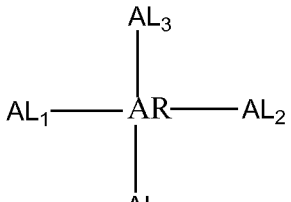


(SP2)

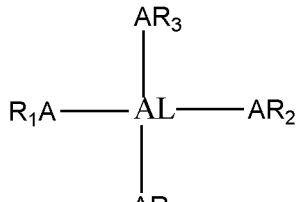
avec Z représentant un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué. Un tel radical tétravalent peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P.

[048] Avantageusement, Z représente un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par :

- les radicaux alkyltétrayl, aryltétrayl, arylalkyltétrayl, alkylaryltétrayl, cycloalkyltétrayl, alcényltétrayl,



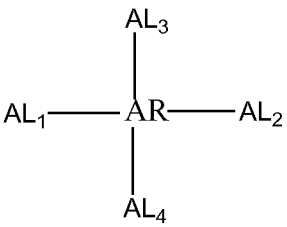
- les radicaux avec AL_1, AL_2, AL_3, AL_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent alkylène et AR représentant un radical tétravalent aryltétrayl et



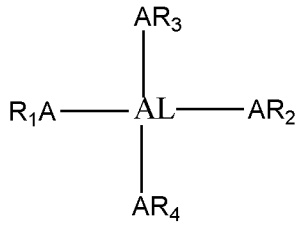
- les radicaux avec AR_1, AR_2, AR_3, AR_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent arylène et AL représentant un radical tétravalent alkyltétrayl,

[049] De préférence, Z représente un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par :

- les radicaux alkyltétrayl,



- les radicaux avec AL_1, AL_2, AL_3, AL_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent alkylène et AR représentant un radical tétravalent aryltétrayl et

- les radicaux  avec AR_1, AR_2, AR_3, AR_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent arylène et AL représentant un radical tétravalent alkyltétrayl.

[050] Plus préférentiellement, Z représente un radical tétravalent alkyltétrayl.

[051] Encore plus avantageusement, Z représente un radical tétravalent alkyltétrayl ramifié.

[052] Avantageusement, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 150, de préférence inférieur ou égal à 100 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 75. La tenue en température, c'est-à-dire le maintien de la rigidité avec l'augmentation de la température, de la composition de caoutchouc diminue lorsque la distance entre les noyaux aromatiques devient trop élevée. Ainsi, en fonction de l'utilisation de la composition de caoutchouc, on pourra choisir une distance adaptée. Préférentiellement, pour certaines utilisations en pneumatique, on souhaite une tenue en température relativement élevée.

[053] Avantageusement, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 4 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 5. La fluidité de la composition de caoutchouc augmente lorsque la distance entre les noyaux aromatiques devient relativement grande. Ainsi, en fonction de l'utilisation de la composition de caoutchouc, on pourra choisir une distance adaptée.

[054] Dans un mode de réalisation, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15. Dans ce mode de réalisation, on favorise le compromis entre la fluidité, la rigidité et la tenue en température de la composition.

[055] Dans un autre mode de réalisation, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes strictement supérieur à 15. Dans ce mode de réalisation, on favorise le compromis entre la fluidité et la rigidité de la composition.

[056] Avantageusement, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons simples successives, de préférence par au moins 5 liaisons simples successives, plus préférentiellement par au moins 10 liaisons simples successives. Pour un nombre de liaisons covalentes données, plus le nombre de liaisons simples est important, plus on augmente la fluidité, et ce, sans pour autant diminuer la rigidité, même voire en

l'augmentant.

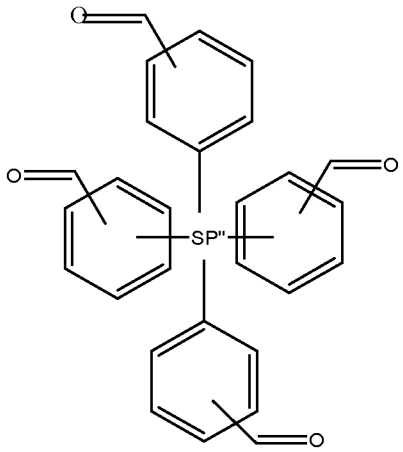
[057] Dans un mode de réalisation, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

[058] Dans un autre mode de réalisation, SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons simples successives strictement supérieur à 15.

[059] Avantageusement, dans un mode de réalisation, la masse molaire du composé de formule **W2** est inférieure ou égale à 500 $g.mol^{-1}$.

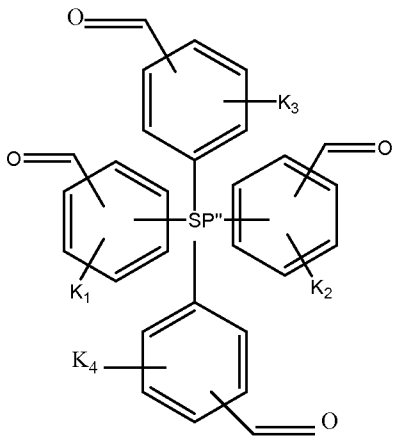
[060] Avantageusement, dans un autre mode de réalisation, la masse molaire du composé de formule **W2** est inférieure ou égale à 10000 $g.mol^{-1}$, de préférence inférieure ou égale à 5000 $g.mol^{-1}$, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 2000 $g.mol^{-1}$.

[061] Dans un des modes de réalisation de l'invention, le reste de chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est non substitué. De préférence, dans ce mode de réalisation, lorsque chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est un noyau benzénique, le composé est de formule **W10** :



(W10)

[062] Dans un autre mode de réalisation, chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est substitué respectivement par au moins un groupe K_1, K_2, K_3 et K_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical monovalent hydrocarboné substitué. Un tel radical monovalent peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P. De préférence chaque groupe K_1, K_2, K_3 et K_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle ou un radical monovalent O-alkyle. De préférence, dans ce mode de réalisation, lorsque chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est un noyau benzénique, le composé est de formule **W11** :



(W11)

[063] Dans un mode de réalisation, chaque groupe K_1, K_2, K_3 et K_4 et chaque groupe SP'' sont situés en position ortho l'un par rapport l'autre sur chaque noyau aromatique benzénique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

[064] De façon préférée, qu'il soit ou non substitué, chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est un noyau benzénique. Dans un mode de réalisation, le groupe SP'' et le groupe CHO sont situés en position para l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

[065] Dans un mode de réalisation préféré et afin d'augmenter la rigidité de la composition, le groupe SP'' et le groupe CHO sont situés en position ortho l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4. Dans un mode de réalisation encore plus préféré et afin d'augmenter davantage la rigidité de la composition, le groupe SP'' et le groupe CHO sont situés en position méta l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

[066] **<u>Compositions de caoutchouc</u>**

[067] En fonction de l'utilisation de la composition, on utilisera une quantité totale d'aldéhyde (composé selon l'invention) allant de 0,1 à 25 pce. De même, on utilisera une quantité de polyphénol aromatique allant de 0,1 à 25 pce.

[068] Dans certains modes de réalisation, le ratio molaire [composé selon l'invention ou aldéhyde] : [polyphénol aromatique] varie avantageusement de 1 :10 à 5 :10 et plus avantageusement de 1 : 5 à 1 : 2.

[069] Selon l'utilisation que l'on fait de la composition, la composition de caoutchouc présente, à l'état cuit, un module sécant à 10% d'allongement MA10 mesuré selon la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C) supérieur ou égal à 10 MPa, de préférence à 20 MPa, préférentiellement à 30 MPa, plus préférentiellement à 40 MPa et encore plus préférentiellement à 60 MPa.

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

[071] 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 dienes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

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

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

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

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

[076] 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).

[077] 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).

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

[079] Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande,

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

[080] 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.

[081] 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 pyrogenée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inferieures à 450 m2/g, de préférence de 30 à 400 m2/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[082] 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.

[083] 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.

[084] 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.

[085] Lorsqu'une charge inorganique (par exemple de la silice) est utilisée dans la composition de caoutchouc, seule ou en coupage avec du noir de carbone, son taux est compris dans un domaine de 0 à 70 pce, préférentiellement de 0 à 50 pce, en particulier également de 5 à 70 pce, et encore plus préférentiellement cette proportion varie de 5 à 50 pce, particulièrement de 5 à 40 pce.

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

[087] 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.

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

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

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

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

[092] Le soufre ou agent donneur de soufre est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 10 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 0,5 à 8,0 pce. L'ensemble des accélérateurs, retardateurs et activateurs de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 à 15 pce. Le ou les activateurs de vulcanisation est ou sont utilisés à un taux préférentiel compris dans un domaine de 0,5 et 12 pce.

[093] 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.

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

[095] Dans un mode de réalisation, la composition de caoutchouc se trouve à l'état cuit, c'est-à-dire vulcanisée. Dans d'autres modes de réalisation, la composition se trouve à l'état cru, c'est-à-dire non vulcanisée, la résine phénol-aldéhyde réticulée ayant été ajoutée ultérieurement à la composition non vulcanisée.

[096] Dans un mode de réalisation, la résine phénol-aldéhyde n'ayant pas encore réticulé, la composition de caoutchouc comprend :

- au moins un polyphénol aromatique, et
- au moins un composé selon l'invention.

[097] De préférence, dans ce mode de réalisation, la composition est à l'état cru, c'est-à-dire non vulcanisée.

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

[099] Bien entendu, toutes les caractéristiques relatives au polyphénol aromatique et au composé selon l'invention de la composition comprenant la résine s'appliquent également à la composition comprenant le polyphénol aromatique et le composé selon l'invention non réticulés à l'état de résine.

[0100] De préférence, la composition de caoutchouc est dépourvue de formaldéhyde.

[0101] Lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base de plusieurs aldéhydes dont l'un au moins est un composé de formule **W2** tel que décrit ci-dessus, chaque aldéhyde autre que chaque composé de formule **W2** tel que décrit ci-dessus est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition est alors également préférentiellement dépourvue de formaldéhyde.

[0102] En d'autres termes et de manière préférée, le ou chaque aldéhyde, y compris le composé selon l'invention, de la résine phénol-aldéhyde est différent du formaldéhyde.

[0103] Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde

en poids total du ou des aldéhydes est strictement inférieur à 1%.

[0104] Dans certains modes de réalisation, la composition peut comprendre du formaldéhyde. De préférence, la composition comprend alors un taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%.

[0105] **Polyphénol aromatique à base de la résine phénol-aldéhyde et utilisations du composé W2 selon l'invention**

[0106] La haute fluidité de la composition de caoutchouc comprenant la résine phénol-aldéhyde telle que décrite ci-dessus est caractérisée par exemple par la plasticité Mooney, plasticité mesurée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99.

[0107] Le composé permet également d'augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant la résine phénol-aldéhyde telle que décrite ci-dessus, en plus d'augmenter sa fluidité. La rigidité est caractérisée par exemple par le module sécant dit "nominal" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10").

[0108] Le composé permet également d'augmenter la tenue de la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde telle que décrite ci-dessus, avec l'augmentation de la température. Cette tenue en température est caractérisée par la valeur du couple rhéométrique maximum déterminé à partir d'un rhéogramme.

[0109] La résine phénol-aldéhyde comprend un ou plusieurs polyphénols aromatiques que ce soit à l'état non réticulé ou bien à l'état réticulé.

[0110] De préférence, le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H étant non substituées.

[0111] Par « position méta l'un par rapport à l'autre », on entendra que les groupes hydroxyles –O-H sont portées par des carbones du noyau aromatique séparés l'un de l'autre par un unique autre carbone du noyau aromatique.

[0112] Par « en position ortho d'un groupe », on entendra la position occupée par le carbone du noyau aromatique immédiatement adjacent au carbone du noyau aromatique portant le groupe.

[0113] Le polyphénol aromatique peut être, dans un mode de réalisation, une molécule simple 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. Une telle molécule simple ne comprend

pas de motif répétitif.

[0114] Le polyphénol aromatique peut être, dans un autre mode de réalisation, une résine pré-condensée à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique, comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ; et
- d'au moins un composé comprenant une fonction aldéhyde, par exemple un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique mais alternativement un aldéhyde non aromatique, par exemple le formaldéhyde.

[0115] Une telle résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique comprend, contrairement à la molécule simple décrite ci-dessus, un motif répétitif. En l'espèce, le motif répétitif comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

[0116] Dans un autre mode de réalisation, le polyphénol aromatique est un mélange d'un polyphénol aromatique formant une molécule simple et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

[0117] Dans les modes de réalisation particuliers qui suivent, on décrit le ou les noyaux aromatiques du polyphénol aromatique. Par souci de clarté, on y décrit le « polyphénol aromatique » sous sa forme de molécule simple. Ce polyphénol aromatique pourra ensuite être condensé et définira en partie le motif répétitif. Les caractéristiques de la résine pré-condensée sont décrites plus en détail par la suite.

[0118] Dans un mode de réalisation préféré, le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois groupes –O-H en position méta les uns par rapport aux autres.

[0119] De préférence, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H du polyphénol aromatique 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 porteur du groupe –O-H sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0120] 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 groupes –O-H) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0121] 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 groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes –O-H d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

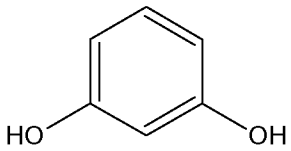
[0122] Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois groupes –O-H en position méta les uns par rapport aux autres.

[0123] De préférence, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

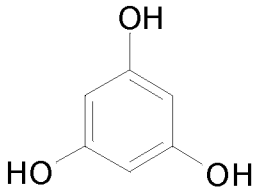
[0124] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0125] Avantageusement, le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

[0126] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique, on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, de formules respectives **I** et **II** :

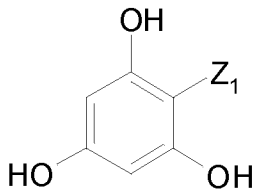


(I)

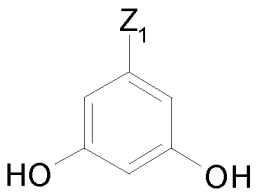


(II)

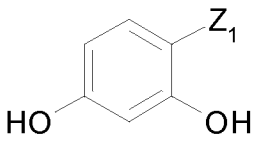
[0127] A titres d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



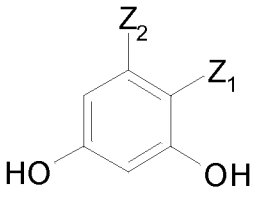
(III-a)



(III-b)



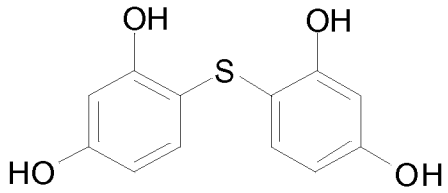
(III-c)



(III-d)

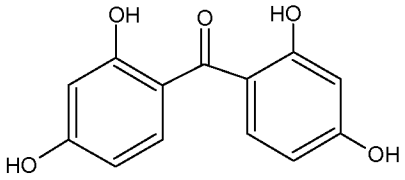
dans lesquelles les symboles Z_1, Z_2, identiques ou différents s'ils sont plusieurs sur le même noyau aromatique, représentent un atome (par exemple carbone, soufre ou oxygène) ou un groupe de liaison par définition au moins divalent, qui relie au moins ces deux noyaux aromatiques au reste du polyphénol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

[0128] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, ayant la formule suivante :



(IV)

[0129] Un autre exemple de polyphénol aromatique est la 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone, de formule suivante :



(V)

[0130] On note que chaque composé **IV** et **V** est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules **III-c**) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre.

[0131] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H d'au moins un noyau aromatique sont non substituées. Dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant plusieurs noyaux aromatiques conformes à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0132] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol **I**, le phloroglucinol **II**, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide **IV**, la 2,2′,4,4′-tétrahydroxybenzophenone **V** et les mélanges de ces composés. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol **II**.

[0133] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend une résine pré-condensée à base du polyphénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.

[0134] 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 **I**, le phloroglucinol **II**, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide **IV**, la 2,2′,4,4′-tétrahydroxybenzophenone **V**, et leurs mélanges ; et
- d'au moins un composé comprenant une fonction aldéhyde, et préférentiellement un

aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

[0135] Avantageusement, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par l'aldéhyde de formule **W2**, le formaldéhyde, le benzaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Plus avantageusement, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le formaldéhyde, le benzaldéhyde, 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, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[0136] 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.

[0137] 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 le polyphénol aromatique conforme à l'invention dans une étape ultérieure.

[0138] Le polyphénol aromatique 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 peut également comprendre un mélange de phloroglucinol et d'une résine pré-condensée à base de phloroglucinol.

[0139] **<u>Composite de caoutchouc selon l'invention</u>**

[0140] Le composite de caoutchouc est renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

[0141] Ce composite de caoutchouc peut être préparé selon un procédé comportant au

moins les étapes suivantes :

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

[0142] Parmi les éléments de renforts, on pourra citer les éléments de renfort textiles, métalliques ou hybrides textile-métal.

[0143] Par textile, on entend, de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par exemple, sans que les exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

[0144] Ce matériau textile peut consister en un fil ou fibre ou également en un tissu réalisé à partir de fils ou fibres, par exemple d'un tissu tramé avec fils de chaîne et fils de trame, ou encore d'un tissu croisé avec fils croisés.

[0145] De préférence, ce matériau textile de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les monofilaments (ou fils unitaires), les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels fils ou fibres, et les mélanges de tels matériaux. Il s'agit plus particulièrement d'un monofilament, d'une fibre multifilamentaire ou d'un retors.

[0146] Par fil ou fibre, on entend de manière générale tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. La plus grande dimension de sa section transversale est préférentiellement inférieure à 5 mm, plus préférentiellement inférieur à 3 mm.

[0147] Ce fil ou cette fibre peut prendre tout forme connue, il peut s'agir par exemple d'un monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 µm), d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 µm), d'un retors ou câblé textile formé de plusieurs fibres ou monofilaments textiles retordus ou câblés ensemble, ou encore d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils ou fibres tels que par exemple une bande ou bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câblés regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

[0148] Les matériaux textiles peuvent être en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

[0149] A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

[0150] L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, du type thermoplastique comme non thermoplastique.

[0151] A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastique, on citera par exemple l'aramide (polyamide aromatique) et la cellulose, naturelle comme artificielle, telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

[0152] A titre d'exemples de matières polymériques du type thermoplastiques, on citera préférentiellement les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

[0153] Par métallique, on entend par définition un ou des éléments filaires constitués majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. De préférence, le matériau métallique est l'acier, plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone comprenant avantageusement entre 0,4% et 1,2% en masse de carbone.

[0154] L'élément de renfort métallique peut être un monofilament, un câble comprenant plusieurs monofilaments métalliques ou un câble multi-torons comprenant plusieurs câbles alors appelés torons.

[0155] Dans le cas préféré où l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments métalliques ou plusieurs torons, les monofilaments métalliques ou les torons sont assemblés par retordage ou par câblage. On rappelle qu'il existe deux techniques possibles d'assemblage:

- soit par retordage : les monofilaments métalliques ou les torons subissent à la fois une torsion collective et une torsion individuelle autour de leur propre axe, ce qui génère un couple de détorsion sur chacun des monofilaments ou torons ;
- soit par câblage: les monofilaments métalliques ou les torons ne subissent qu'une torsion collective et ne subissent pas de torsion individuelle autour de leur propre axe.

[0156] De façon optionnelle, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments et est du type gommé in situ, c'est-à-dire que l'élément de renfort est gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même par une gomme de remplissage. De tels éléments filaires métalliques sont connus de l'homme du métier. La composition de la gomme de remplissage peut être identique ou non à la composition de caoutchouc dans laquelle l'élément de renfort est noyé.

[0157] **Pneumatique**

[0158] De tels pneumatiques sont par exemple ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV (*"Sport Utility Vehicles"*), deux roues (notamment vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0159] A titre d'exemple, la figure 1 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention pour véhicule du type poids lourd.

[0160] Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits "radiaux", par exemple métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

[0161] Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou son armature de carcasse 7 comporte une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

[0162] **Procédé de fabrication de la composition de caoutchouc**

[0163] Le procédé de fabrication décrit précédemment et ci-après permet de fabriquer la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

[0164] La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C,
- suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à

une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

[0165] Dans un premier mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation, le polyphénol aromatique et le composé de formule **W2**, et éventuellement l'aldéhyde additionnel;
- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

[0166] A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge renforçante,...), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation, du polyphénol aromatique et du composé de formule **W2**, et éventuellement de l'aldéhyde additionnel. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

[0167] Apres refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation, le composé de formule **W2**, et éventuellement l'aldéhyde additionnel, et le polyphénol aromatique. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0168] La composition ainsi obtenue à l'état cru peut ensuite être mise en forme, par exemple calandrée, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

[0169] Puis, après une éventuelle étape d'assemblage entre elles de plusieurs compositions mises en forme de nappes ou de bandes sous la forme d'un composite ou d'une ébauche crue de pneumatique, on procède à une étape de vulcanisation de la composition, du composite ou de l'ébauche durant laquelle on réticule la résine phénol-aldéhyde à base du polyphénol aromatique et du composé de formule **W2**, et éventuellement de l'aldéhyde additionnel. On réalise l'étape de vulcanisation à une température supérieure ou égale à

120°C, de préférence supérieure ou égale à 140°C. On obtient la composition à l'état cuit.

[0170] Dans un deuxième mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, le polyphénol aromatique et le composé de formule **W2**, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation;
- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

[0171] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

[0172] **Exemples de réalisation de l'invention et essais comparatifs**

[0173] Ces essais démontrent que :

- la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention est largement augmentée par rapport à une composition de caoutchouc dépourvue de résine renforçante ;
- la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention peut être améliorée par rapport à une composition de caoutchouc utilisant une résine renforçante classique à base d'un accepteur de méthylene avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène ;
- le maintien de la rigidité de la composition de caoutchouc selon l'invention aux températures élevées, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C, est supérieur dans tous les modes de réalisation, à celui des compositions de caoutchouc dépourvues de résine renforçante ;
- la fluidité de la composition comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'une composition comprenant un polyphénol aromatique et un aldéhyde présentant une structure non conforme à l'invention;
- la résine phénol-aldéhyde à base du composé de formule **W2** est dépourvue de formaldéhyde et n'en génère pas lors de sa formation.

[0174] Pour cela, plusieurs compositions de caoutchouc, notées ci-après T0, T1 et T2 et I1 ont été préparées comme indiqué précédemment et sont rassemblées dans le tableau 1 annexé ci-après. Les aldéhydes des compositions T1 et T2 ne sont pas conformes à l'invention contrairement à la composition I1 dont l'aldéhyde ou composé de formule **W2** est conforme à l'invention.

[0175] Toutes les compositions T0 à T2 et I1 ont une partie commune dans leurs formulations (exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère): 100 pce de caoutchouc naturel, 75 pce de noir de carbone N326, 1,5 pce de N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1,5 pce d'acide stéarique, 5 pce de ZnO, 1 pce de N-tertiarybutyl-2-benzothiazole sulfamide et 2,5 pce de soufre insoluble 20H.

[0176] La composition T0 ne comprend aucune résine renforçante ajoutée à cette partie commune.

[0177] En plus de la partie commune, la composition T1 comprend une résine renforçante à base d'hexa-méthylènetétramine (1,6 pce) et d'une résine phénolique pré-condensée (4 pce). La composition T1 représente une composition classique de l'état de la technique présentant une rigidité supérieure à celle de la composition T0.

[0178] En plus de la partie commune, la composition T2 comprend une résine phénol-aldéhyde à base de phloroglucinol et de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde. La composition T2 comprend 14 pce de phloroglucinol et 4,85 pce de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0179] En plus de la partie commune, à l'état cru, la composition de caoutchouc I1 comprend:

- au moins un polyphénol aromatique, et
- au moins un composé de formule **W2** conforme à l'invention.

[0180] En plus de la partie commune, à l'état cuit, la composition de caoutchouc I1 comprend une résine phénol-aldéhyde à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique, et
- d'au moins un composé de formule **W2** conforme à l'invention.

[0181] Le polyphénol aromatique de la composition de caoutchouc I1 est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, le 2,2′,4,4′-tétrahydroxybenzophénone et les mélanges de ces composés. Chaque polyphénol aromatique de la composition I1 comprend un unique noyau aromatique, ici benzénique, porteur de trois, et seulement trois, groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre. Le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué. En particulier, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H sont non substituées.

[0182] La composition selon l'invention I1 comprend le polyphénol aromatique, le composé de formule **W2** dans des proportions molaires indiqués dans le tableau 1 dans la colonne intitulée ratio molaire.

[0183] Le composé selon l'invention de la composition I1 est tel que SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1 , Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal

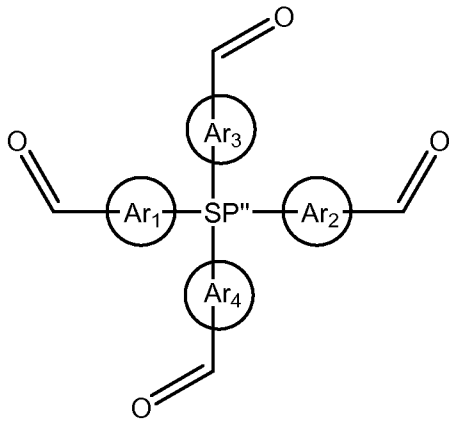
à 150, de préférence inférieur ou égal à 100 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 75. Le composé selon l'invention de la composition I1 est également tel que SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 4 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 5. Le composé selon l'invention de la composition I1 est également tel que SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15. SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons simples successives, de préférence au moins 5 liaisons simples successives. SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

[0184] SP'' représente un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué.. Le composé selon l'invention de la composition I1 présenteune masse molaire inférieure ou égale à 10000 $g.mol^{-1}$, de préférence à 5000 $g.mol^{-1}$, et plus préférentiellement à 2000 $g.mol^{-1}$ et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 500 $g.mol^{-1}$.

[0185] Le composé selon l'invention de la composition I1 est tel que chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est un noyau benzénique. Le reste de chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est non substitué.

[0186] Le groupe SP'' et le groupe CHO sont situés en position para l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

[0187] Le composé de formule **W2** de la composition I1 est de formule :

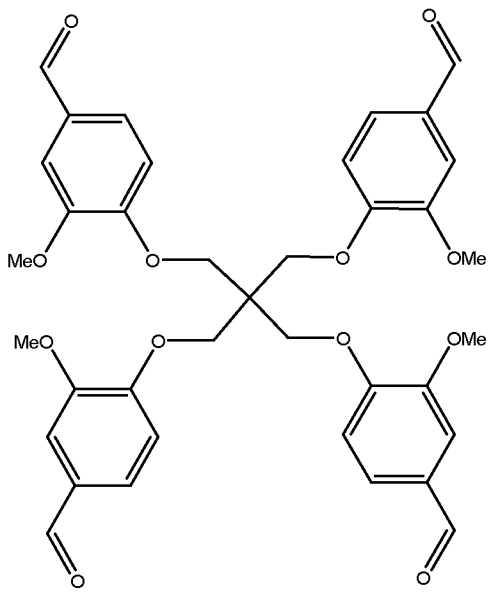


(W2)

dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué ;
- SP'' relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes.

[0188] Plus précisément, le composé **W2** de la composition I1 présente la formule **SP30** suivante :



(SP30)

[0189] L'aldéhyde **SP30** est préparé à partir du tétrabromure de pentaérythritol (CAS 3229-00-3) et du 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (CAS 121-33-5) en présence d'une base minérale dans un solvant organique. Ainsi, par exemple, on introduit 15 g de tétrabromure de pentaérythritol, 23.5 g de 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (4 eq), 42.8 g de K_2CO_3 (8 eq) dans 150 mL de DMF (diméthylformamide). On agite le tout à 110°C pendant 24 heures. La fin de la réaction est caractérisée par RMN 1H. On filtre le mélange réactionnel. On ajoute ensuite 1000 mL de dichlorométhane et on réalise 5 extractions aqueuses (200 mL d'eau chacune) pour éliminer le DMF. On effectue ensuite 2 lavages avec une solution aqueuse de LiBr (4g de LiBr pour 1L d'eau).On sèche sur sulfate de sodium anhydre puis on filtre et on évapore à 60°C sous 2mBar. On obtient 21.3 g du composé ou aldéhyde **SP30**. Le rendement est de 82%.

[0190] Le spectre RMN ^1H de l'aldéhyde **SP30** est représenté sur la figure 2A (RMN ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz) : 9.84 (4H, s), 7.08-7.44 (12H, m), 4.58 (8H, s), 3.79 (12H, s)).

[0191] Essais comparatifs

[0192] Dans une première étape, on a incorporé à un élastomère la charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C. Puis on a refroidit l'ensemble à une température inférieure à 110°C. Ensuite, on a incorporé, au cours d'une seconde étape, le système de réticulation, le phénol/polyphénol aromatique, et le donneur de méthylène/composé de formule **W2** et

éventuellement l'aldéhyde additionnel. A l'issue de cette seconde étape, on a caractérisé la fluidité. On a également chauffé le mélange à 150°C jusqu'à l'obtention du couple rhéométrique maximum afin de vulcaniser la composition et réticuler la résine phénol-aldéhyde. Puis, on a réalisé une caractérisation de la rigidité à 23°C de la composition lors d'un essai en traction.

[0193] Caractérisation de la rigidité à haute température – Couple rhéométrique maximum

[0194] Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la vulcanisation et de la réticulation de la résine phénol-aldéhyde. On a représenté sur la figure 2B les courbes représentant l'évolution du couple rhéométrique de la composition I1 ainsi que celles représentant l'évolution du couple rhéométrique des compositions T0, T1 et T2.

[0195] Plus le couple rhéométrique maximum Cmax est élevé, plus la composition présente une rigidité pouvant être maintenue à haute température.

[0196] Caractérisation de la rigidité à 23°C – Essai de traction

[0197] Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C). On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, selon la norme ASTM D 1349 de 1999 et reportées dans le tableau 1.

[0198] Caractérisation de la fluidité - Plasticité Mooney

[0199] La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C. Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre). Cette mesure est réalisée moins de 24h après la fabrication de la composition de caoutchouc. Plus la plasticité Mooney est faible, plus la composition est fluide.

[0200] Tout d'abord, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un polyphénol aromatique et de l'aldéhyde (4) dans la composition témoin T2 permet d'obtenir une rigidité à 23°C bien plus élevée que celle d'une composition dépourvue de résine renforçante (T0) mais également que celle d'une composition comprenant une résine renforçante de l'état de la technique (T1). Toutefois, la composition T2 présente une fluidité relativement faible de sorte que la mise en forme de la composition de caoutchouc dans des conditions industrielles classiques est gênée.

[0201] Contrairement à la composition T1, la composition selon l'invention I1 présente une rigidité à 23°C équivalente voire supérieure à celle de la composition T1. De plus, à l'inverse de T1, la composition I1 ne produit pas de formaldéhyde au cours de sa vulcanisation.

[0202] La composition selon l'invention I1 présente une fluidité relativement élevée et significativement supérieure à celle de la composition T2. La composition selon l'invention I1 présente une rigidité significativement supérieure à celle des compositions T0 et T1 et suffisante pour permettre un renforcement de la composition de caoutchouc.

[0203] La composition selon l'invention I1 présente une tenue de la rigidité à des températures élevées (Cmax) améliorée par rapport à la tenue des compositions T0 et T2.

[0204] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits précédemment.

[0205] Dans d'autres modes de réalisation non présents dans le tableau 1, on pourra envisager des polyphénols aromatiques comprenant plusieurs noyaux aromatiques, par exemple benzéniques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre. Les deux positions ortho d'au moins un des groupes –O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

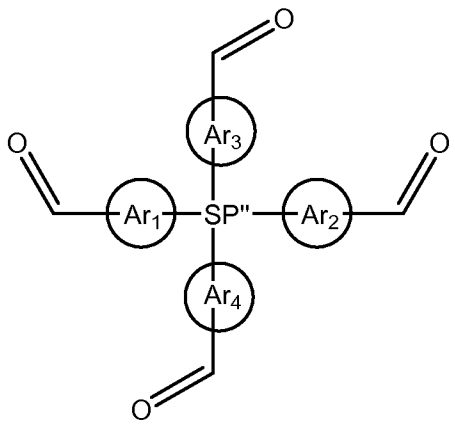
Tableau 1

Composition	Phénol	Donneur de méthylène	Quantités (pce)	Mooney	MA10 (MPa)	Cmax	/
T0	/	/	0/0	<50	7,4	16	/
T1	(1)	(2)	1,6/4	<60	16,5	44	/
Composition	**Polyphénol aromatique**	**Aldéhyde**	**Ratio molaire**	**Mooney**	**MA10 (MPa)**	**Cmax**	**/**
T2	(3)	(4)	1/0,3	100	24,8	26	/
Composition	**Polyphénol aromatique**	**Composé de formule W2**	**Ratio molaire**	**Mooney**	**MA10 (MPa)**	**Cmax**	**Figures**
I1	(3)	SP30	1/0,2	<90	17,1	30	2A, 2B

(1) Résine précondensée SRF 1524 (de la société Schenectady ; diluée à 75%) ;
(2) Hexa-méthylènetétramine (de la société Sigma-Aldrich ; de pureté ≥ 99%) ;
(3) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
(4) 1,4-benzènedicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%) ;

Revendications

1. Composé, **caractérisé en ce qu'**il présente une formule **W2** :



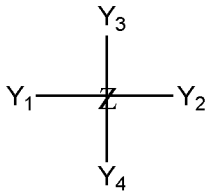
(W2)

dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué ;
- SP'' est un groupe de liaison qui relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes.

2. Composé selon la revendication précédente, dans laquelle SP'' représente un radical au moins tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP'' représente un groupe de formule SP2 :



(SP2)

avec

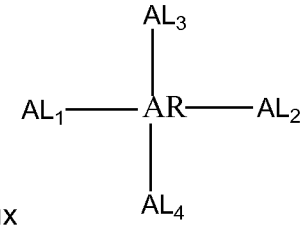
- Z représentant un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué ;
- Y_1 ,Y_2 , Y_3 et Y_4 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe CH_2, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO_2, de préférence, dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO_2 et plus

préférentiellement Y_1 et Y_2 représentent chacun l'oxygène ;

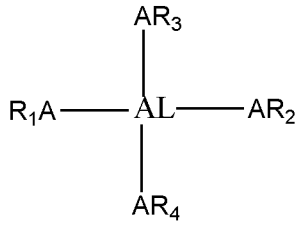
et Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 reliant directement Z et respectivement Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4.

4. Composé selon la revendication précédente, dans lequel Z représente un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par :

- les radicaux alkyltétrayl, aryltétrayl, arylalkyltétrayl, alkylaryltétrayl, cycloalkyltétrayl, alcényltétrayl,



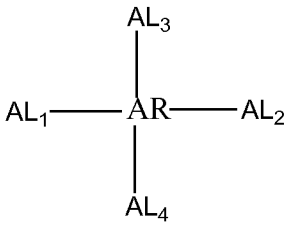
- les radicaux avec AL_1, AL_2, AL_3, AL_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent alkylène et AR représentant un radical tétravalent aryltétrayl et



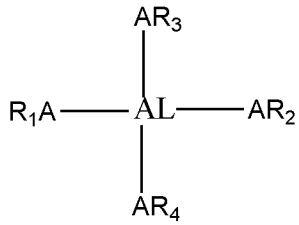
- les radicaux avec AR_1, AR_2, AR_3, AR_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent arylène et AL représentant un radical tétravalent alkyltétrayl.

5. Composé selon la revendication 3 ou 4, dans lequel Z représente un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par :

- les radicaux alkyltétrayl,



- les radicaux avec AL_1, AL_2, AL_3, AL_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent alkylène et AR représentant un radical tétravalent aryltétrayl et

- les radicaux  avec AR_1, AR_2, AR_3, AR_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent arylène et AL représentant un radical tétravalent alkyltétrayl.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel Z représente un radical tétravalent alkyltétrayl.

7. Composé selon la revendication précédente, dans lequel Z représente un radical tétravalent alkyltétrayl ramifié.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 150, de préférence inférieur ou égal à 100 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 75.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 4 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 5.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons covalentes strictement supérieur à 15.

12. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons simples successives, de préférence par au moins 5 liaisons simples successives, plus préférentiellement par au moins 10 liaisons simples successives.

13. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

14. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel SP'' sépare deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par un nombre de liaisons simples successives strictement supérieur à 15.

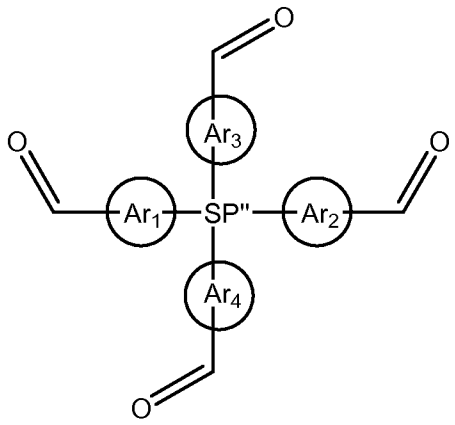
15. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel le reste de chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est non substitué.

16. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est substitué respectivement par au moins un groupe K_1, K_2, K_3 et K_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné et un radical monovalent hydrocarboné substitué, de préférence chaque groupe K_1, K_2, K_3 et K_4 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle ou un radical monovalent O-alkyle.

17. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque noyau aromatique Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 est un noyau benzénique.

18. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une masse molaire inférieure ou égale à 10000 $g.mol^{-1}$, de préférence inférieure ou égale à 5000 $g.mol^{-1}$, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 2000 $g.mol^{-1}$.

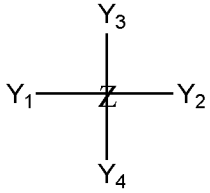
19. Procédé de fabrication d'un composé de formule **W2** :



(W2)

dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué ;
- SP'' relie les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 entre eux, SP'' séparant deux à deux les groupes Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 par au moins 2 liaisons covalentes et SP'' représente un groupe de formule **SP2** :

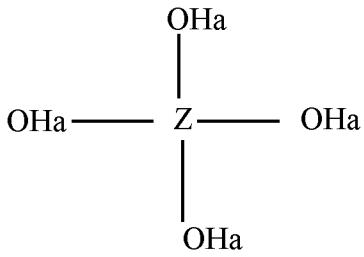


(SP2)

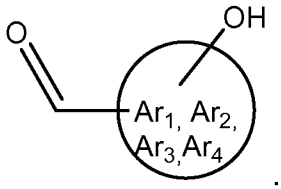
avec

- Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 étant identiques
- Z représentant un radical tétravalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué ;
- Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 reliant directement Z et respectivement Ar_1, Ar_2, Ar_3 et Ar_4 et représente chacun l'oxygène,

procédé dans lequel on fait réagir :

- un réactif de formule 

dans laquelle Ha représente un halogène, et

- un réactif de formule 

.

20. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé pour augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc.

21. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour augmenter la fluidité d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

22. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, pour maintenir la rigidité avec l'augmentation de la température d'une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H étant non substituées.

24. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois groupes –O-H en position méta les uns par rapport aux autres.

25. Utilisation selon la revendication 23 ou 24, dans laquelle les deux positions ortho de chaque groupe –O-H du polyphénol aromatique sont non substituées.

26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans laquelle le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.

27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans laquelle le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle le polyphénol aromatique est une résine pré-condensée à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique, comprenant au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées ; et
- d'au moins un composé comprenant au moins une fonction aldéhyde.

30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, dans laquelle le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2′,4,4′-tétrahydroxybenzophénone et les mélanges de ces composés, de préférence le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

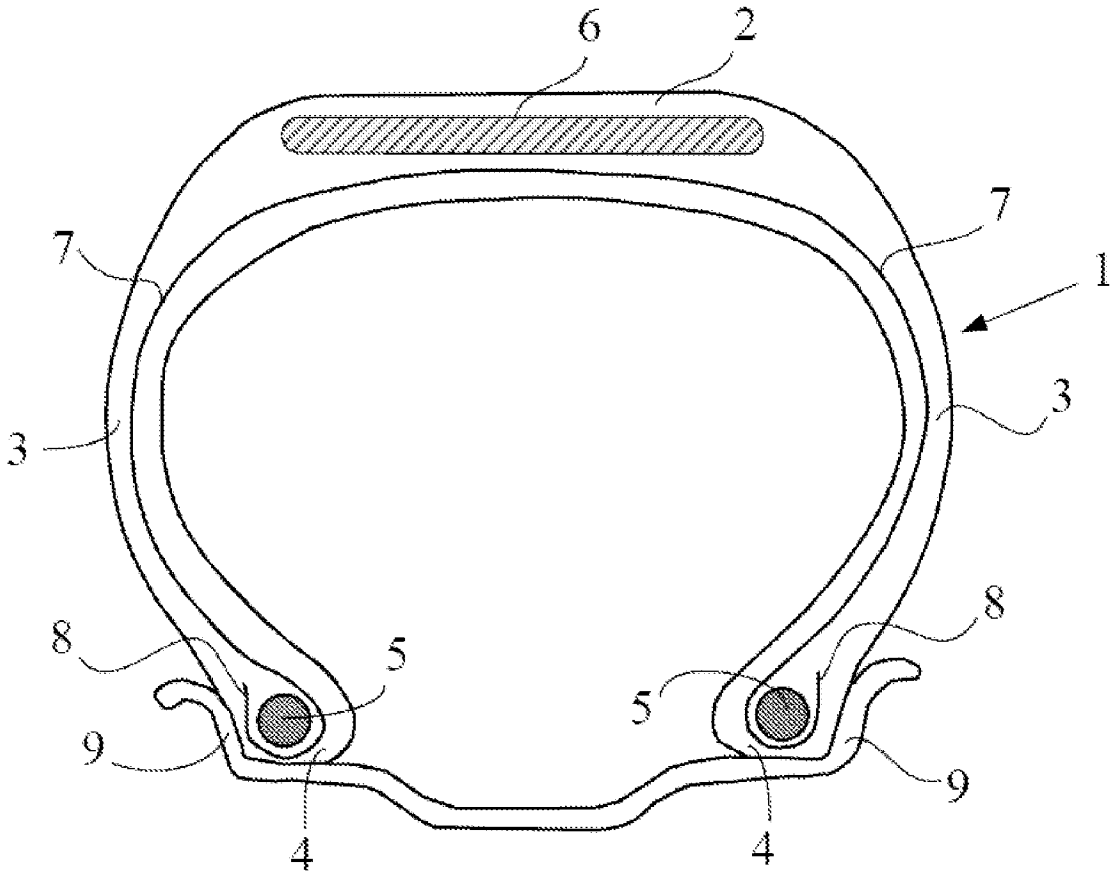
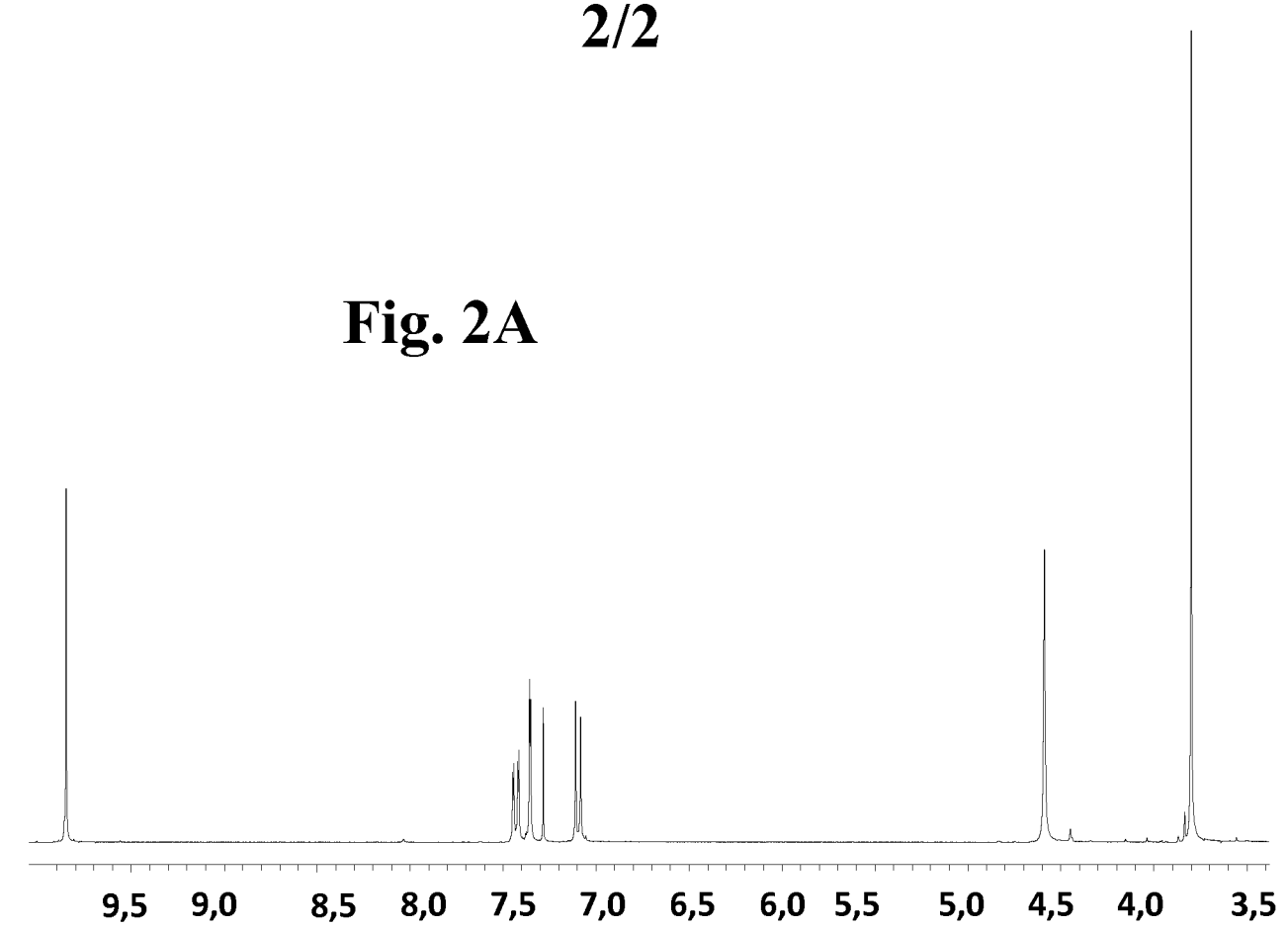


Fig. 1

Fig. 2A


9,5
9,0
8,5
8,0
7,5
7,0
6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5

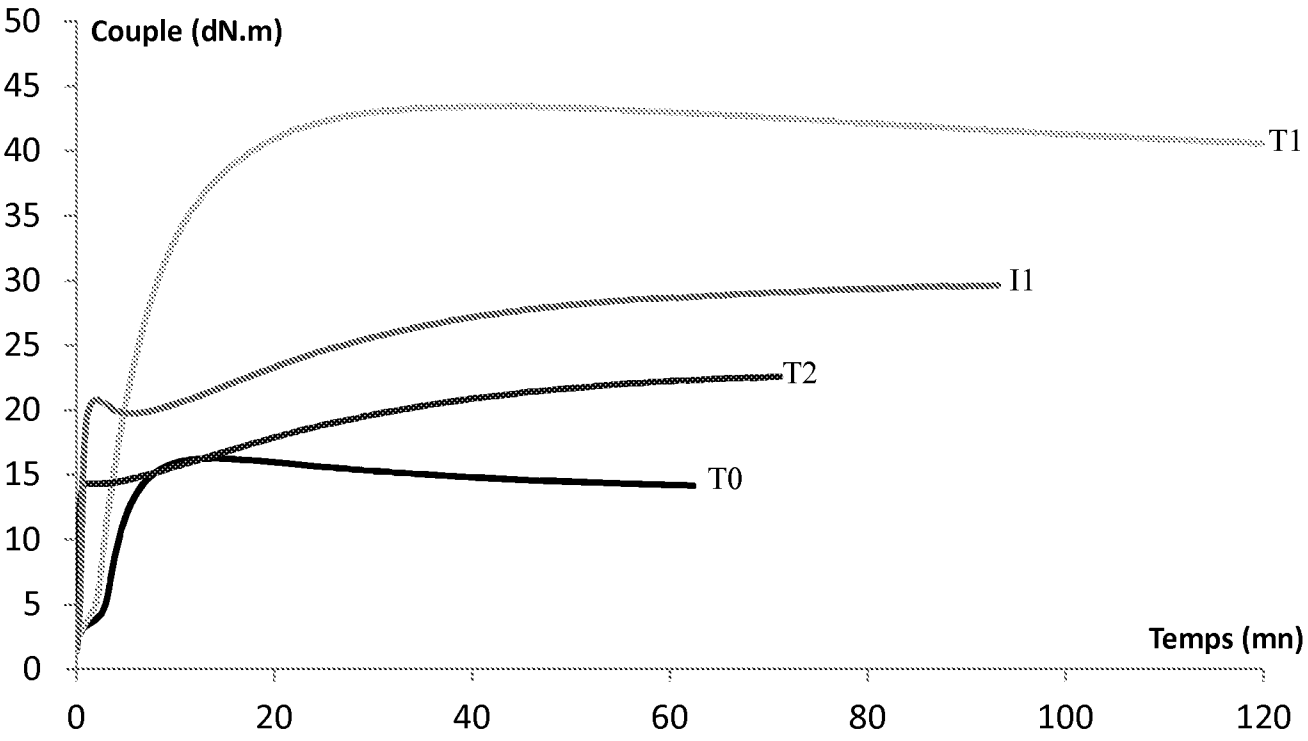

Couple (dN.m)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
T1
I1
T2
T0
Temps (mn)
0
20
40
60
80
100
120

Fig. 2B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L61/12 C08G8/04 C08J3/24 C08J5/04 B60C1/00
C08L7/00 C08L9/00 C07C45/71 C07C47/575
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L C08J B60C C07C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 August 2015 (2015-08-13) claims 1,21 page 26, tableau 1, exemple C-1 -----	1-30
X	CN 104 818 001 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 5 August 2015 (2015-08-05) paragraphs [0032] - [0033] ----- -/--	1-10,12, 13,15, 17-19

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 March 2017	12/04/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DOMINIC LALIBERTÉ ET AL: "Molecular Tectonics. Dendritic Construction of Porous Hydrogen-Bonded Networks", ORGANIC LETTERS, vol. 5, no. 25, 1 December 2003 (2003-12-01), pages 4787-4790, XP055058171, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/ol035712j page 4788; table 1; compound 7 -----	1,2, 8-10,12, 13,15, 17,18
X	MEIER H ET AL: "A new synthetic route to tribenzo[a,e,i][12]annulenes", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 41, no. 10, 1 March 2000 (2000-03-01) , pages 1535-1538, XP004189790, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02346-1 schéma 2 avec la définition de R en page 1536; page 1537; compound 13 -----	1,2,9, 10,16-18
X	ALEXANDER S. QUICK ET AL: "Fabrication and Spatially Resolved Functionalization of 3D Microstructures via Multiphoton-Induced Diels-Alder Chemistry", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 24, no. 23, 10 June 2014 (2014-06-10) , pages 3571-3580, XP055300855, DE ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201304030 synthèse (a); page 3574; figure 2; compound 1 -----	1-10,12, 13,16-19
X	MUSTAFA ER ET AL.: "Binuclear transition meal complexes of a novel alteral-N-methylthiosemicarbazone through the central ethylene bridge: synthesis, structural characterization and the response of ligand molecule to different solvent media", JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, vol. 882, 18 September 2007 (2007-09-18), pages 35-46, XP002768346, schéma 1; page 38; compound 1 ----- -/--	1-4, 8-10,12, 13,15, 17,18

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	H. GUO ET AL.: "Syntheses and room mesomorphic properties of novel gallic trimer and tetramer based on acylhydrazone structures", MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, vol. 630, 1 July 2016 (2016-07-01), pages 180-187, XP002768347, schéma 1; page 182; compound 6	1-3, 8-10,12, 13,15, 17,18
X	H. VEISI ET AL.: "Trichloroisocyanuric acid-catalyzed reaction of indoles", JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, vol. 47, 30 August 2010 (2010-08-30), pages 1398-1405, XP002768348, page 1402; compound 9	1-5, 8-10,12, 13,15, 17-19
X	I.A.ABDELHAMID ET AL.: "Synthesis and characterization of poly(2,6-dimethyl-4-phenyl-1,4-dihydropyridinyl)arenes as novel multi-armed molecules", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 56, 10 November 2015 (2015-11-10), pages 7085-7088, XP002768435, schéma 3; page 7087	1-5, 8-10,12, 13,15, 17-19
X	J. KIM ET AL.: "New macrocyclic ligands. VII The synthesis of mixde-donor spiro-linked macrocycles.", AUS.J.CHEM., vol. 48, 1 July 1995 (1995-07-01), pages 1917-1924, XP002768349, schéma 1; page 1919	1-10,12, 13,16-19
X	X. ZHU ET AL.,: "Supporting Information - Thiazolothiazole-Linked Porous Organic Polymers", THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, ELECTRONIC SUPPLEMENTARY MATERIAL (ESI) FOR CHEMCOMM., 7 October 2014 (2014-10-07), pages 1-11, XP002768350, compound 2	1,2,9, 10,12, 13,15, 17,18
Y	US 5 723 531 A (VISEL FRIEDRICH [LU] ET AL) 3 March 1998 (1998-03-03) the whole document	1-30
X,P	WO 2016/116471 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 July 2016 (2016-07-28) page 20; table 1	1-30

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2016/053331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015118042 A1	13-08-2015	CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		WO 2015118042 A1	13-08-2015
CN 104818001 A	05-08-2015	NONE	
US 5723531 A	03-03-1998	BR 9801543 A	29-06-1999
		CA 2234815 A1	30-10-1998
		DE 69801351 D1	20-09-2001
		DE 69801351 T2	23-05-2002
		EP 0875529 A2	04-11-1998
		ES 2162364 T3	16-12-2001
		US 5723531 A	03-03-1998
WO 2016116471 A1	28-07-2016	FR 3031746 A1	22-07-2016
		WO 2016116471 A1	28-07-2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053331

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L61/12 C08G8/04 C08J3/24 C08J5/04 B60C1/00
C08L7/00 C08L9/00 C07C45/71 C07C47/575
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08G C08L C08J B60C C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 août 2015 (2015-08-13) revendications 1,21 page 26, tableau 1, exemple C-1	1-30
X	CN 104 818 001 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 5 août 2015 (2015-08-05) alinéas [0032] - [0033]	1-10,12, 13,15, 17-19

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 mars 2017	12/04/2017

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Seelmann, Marielle

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DOMINIC LALIBERTÉ ET AL: "Molecular Tectonics. Dendritic Construction of Porous Hydrogen-Bonded Networks", ORGANIC LETTERS, vol. 5, no. 25, 1 décembre 2003 (2003-12-01), pages 4787-4790, XP055058171, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/ol035712j page 4788; tableau 1; composé 7	1,2, 8-10,12, 13,15, 17,18
X	MEIER H ET AL: "A new synthetic route to tribenzo[a,e,i][12]annulenes", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 41, no. 10, 1 mars 2000 (2000-03-01), pages 1535-1538, XP004189790, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02346-1 schéma 2 avec la définition de R en page 1536; page 1537; composé 13	1,2,9, 10,16-18
X	ALEXANDER S. QUICK ET AL: "Fabrication and Spatially Resolved Functionalization of 3D Microstructures via Multiphoton-Induced Diels-Alder Chemistry", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 24, no. 23, 10 juin 2014 (2014-06-10) , pages 3571-3580, XP055300855, DE ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201304030 synthèse (a); page 3574; figure 2; composé 1	1-10,12, 13,16-19
X	MUSTAFA ER ET AL.: "Binuclear transition meal complexes of a novel alteral-N-methylthiosemicarbazone through the central ethylene bridge: synthesis, structural characterization and the response of ligand molecule to different solvent media", JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, vol. 882, 18 septembre 2007 (2007-09-18), pages 35-46, XP002768346, schéma 1; page 38; composé 1	1-4, 8-10,12, 13,15, 17,18

-/--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	H. GUO ET AL.: "Syntheses and room mesomorphic properties of novel gallic trimer and tetramer based on acylhydrazone structures", MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, vol. 630, 1 juillet 2016 (2016-07-01), pages 180-187, XP002768347, schéma 1; page 182; composé 6	1-3, 8-10,12, 13,15, 17,18
X	H. VEISI ET AL.: "Trichloroisocyanuric acid-catalyzed reaction of indoles", JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, vol. 47, 30 août 2010 (2010-08-30), pages 1398-1405, XP002768348, page 1402; composé 9	1-5, 8-10,12, 13,15, 17-19
X	I.A.ABDELHAMID ET AL.: "Synthesis and characterization of poly(2,6-dimethyl-4-phenyl-1,4-dihydropyridinyl)arenes as novel multi-armed molecules", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 56, 10 novembre 2015 (2015-11-10), pages 7085-7088, XP002768435, schéma 3; page 7087	1-5, 8-10,12, 13,15, 17-19
X	J. KIM ET AL.: "New macrocyclic ligands. VII The synthesis of mixde-donor spiro-linked macrocycles.", AUS.J.CHEM., vol. 48, 1 juillet 1995 (1995-07-01), pages 1917-1924, XP002768349, schéma 1; page 1919	1-10,12, 13,16-19
X	X. ZHU ET AL.,: "Supporting Information - Thiazolothiazole-Linked Porous Organic Polymers", THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, ELECTRONIC SUPPLEMENTARY MATERIAL (ESI) FOR CHEMCOMM., 7 octobre 2014 (2014-10-07), pages 1-11, XP002768350, composé 2	1,2,9, 10,12, 13,15, 17,18
Y	US 5 723 531 A (VISEL FRIEDRICH [LU] ET AL) 3 mars 1998 (1998-03-03) le document en entier	1-30
X,P	WO 2016/116471 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 28 juillet 2016 (2016-07-28) page 20; tableau 1	1-30

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2016/053331

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015118042 A1	13-08-2015	CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		WO 2015118042 A1	13-08-2015
CN 104818001 A	05-08-2015	AUCUN	
US 5723531 A	03-03-1998	BR 9801543 A	29-06-1999
		CA 2234815 A1	30-10-1998
		DE 69801351 D1	20-09-2001
		DE 69801351 T2	23-05-2002
		EP 0875529 A2	04-11-1998
		ES 2162364 T3	16-12-2001
		US 5723531 A	03-03-1998
WO 2016116471 A1	28-07-2016	FR 3031746 A1	22-07-2016
		WO 2016116471 A1	28-07-2016