

(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
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/087212 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08K 5/549, C08F 36/04, B60C 1/00

(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; M.F.P. Michelin,
SGD/LG/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Fer-
rand Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP03/03906

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 15 avril 2003 (15.04.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/04963 18 avril 2002 (18.04.2002) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf CA, MX, US*) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];
10 et 12, route Louis Braille, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BELIN,
Laure** [FR/FR]; 5, rue de Toulon, F-63200 Riom (FR).
PAGANO, Salvatore [FR/FR]; 48, avenue Gambetta,
F-63400 Chamalières (FR). **ROY, Vanessa** [FR/FR]; 40,
boulevard Jean-Jaurès, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

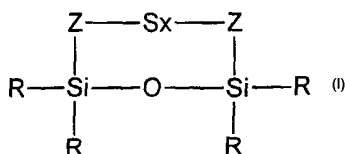
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: RUBBER COMPOSITION COMPRISING A POLYSULPHIDE SILOXANE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT UN POLYSULFURE SILOXANE



(57) Abstract: A rubber composition based on at least one diene elastomer, a reinforcing agent and a polysulphide siloxane corresponding to general formal (I) wherein the number x, either as a proper number or improper number, is equal to or greater than 2; the radicals Z, are identical or different, and are divalent bonding groups preferably comprising 1-18 carbon atoms; the radicals R, are identical or different, and are hydrocarbon groups preferably comprising 1-18 carbon atoms. The inventive composition can be used in the

production of a finished good or a semi-finished good for an automotive vehicle ground link such as a tyre

(57) Abrégé : Composition de caoutchouc à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un polysulfure siloxane répondant à la formule générale suivante: (I) dans laquelle - le nombre x, entier ou fractionnaire, est égal ou supérieur à 2 ; - les radicaux Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ; - les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone. Utilisation d'une telle composition pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, en particulier d'un pneumatique.

WO 03/087212 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT UN POLYSULFURE SILOXANE

La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchouc, utilisables notamment pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, ainsi qu'aux agents de réticulation utilisables pour la réticulation des réseaux élastomériques dans de telles compositions.

Depuis la découverte de la vulcanisation ou réticulation du caoutchouc par le soufre, de nombreuses améliorations ont été apportées au procédé de base, mais le soufre reste encore de nos jours l'élément indispensable d'un point de vue industriel à la réticulation des élastomères diéniques.

Le principe de la vulcanisation réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons de ces élastomères diéniques. Une des caractéristiques remarquables de la vulcanisation est la simplicité avec laquelle cette réaction peut être contrôlée par ajout de composés présentant un effet accélérateur ou retardateur. En jouant sur les taux respectifs de soufre et d'accélérateurs, il est notamment possible de contrôler le rendement de vulcanisation, d'obtenir des ponts de soufre de différentes configurations qui conduisent, pour une composition de caoutchouc donnée, à des ajustements possibles des propriétés, tant à l'état cru qu'à l'état cuit.

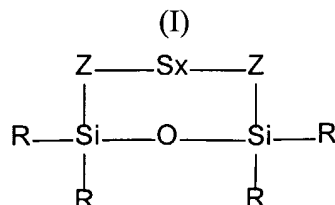
Toutefois, la vulcanisation au soufre présente certains inconvénients connus, parmi lesquels le problème d'effleurissement ("*blooming*") à l'état cru, dû à une migration du soufre à la surface des articles en caoutchouc considérés, et surtout une résistance limitée des vulcanisats à l'état cuit, due au vieillissement thermique de ces derniers ("*thermal ageing*").

En particulier, il est bien connu que les vulcanisats d'élastomères diéniques réticulés à partir du soufre présentent une sensibilité importante à la température lorsque cette dernière atteint une valeur voisine de la température de cuisson ou vulcanisation initiale. Il s'ensuit une chute de la densité des ponts de soufre formés initialement lors de la vulcanisation, la distribution du réseau de vulcanisation évoluant vers un raccourcissement, c'est-à-dire une diminution des ponts polysulfures au profit des ponts monosulfures. Ce phénomène, connu sous le terme de réversion, s'accompagne d'une dégradation des propriétés mécaniques du vulcanisat.

Ainsi, l'homme de l'art est toujours à la recherche aujourd'hui de nouveaux composés permettant de pallier les inconvénients précités, en particulier de réticuler les chaînes d'élastomères diéniques tout en offrant une meilleure stabilité thermique.

Or, les Demanderesses ont découvert lors de leurs recherches que de manière inattendue certains composés nouveaux, du type siloxane, permettent de vulcaniser ou réticuler les compositions de caoutchouc sans aucune addition de soufre, tout en offrant aux vulcanisats une résistance améliorée à la réversion. Ces composés ne posent pas par ailleurs le problème d'effleurissement précité.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un polysulfure siloxane répondant à la formule générale (I) :



dans laquelle :

- le nombre x, entier ou fractionnaire, est égal ou supérieur à 2 ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;
- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

Les compositions de caoutchouc selon l'invention, présentant une résistance à la réversion améliorée, à base d'un élastomère diénique, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation, sont susceptibles d'être préparées par un procédé qui constitue un autre objet de l'invention, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

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

et étant caractérisé en ce que ledit système de réticulation comporte un polysulfure siloxane répondant à la formule générale (I) ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition conforme à l'invention pour la fabrication d'articles finis ou produits semi-finis comportant une composition de caoutchouc conforme à l'invention, ces articles ou produits étant destinés à tout système de liaison au sol des véhicules automobiles, tels que pneumatiques, appuis internes de sécurité pour pneumatiques, roues, ressorts en caoutchouc, articulations élastomériques, autres éléments de suspension et anti-vibratoire.

L'invention a tout particulièrement pour objet l'utilisation d'une composition conforme à l'invention pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis en caoutchouc destinés à ces pneumatiques, ces articles semi-finis étant notamment choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes d'armature de sommet, les flancs, les nappes

d'armature de carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommes intérieures étanches pour pneu sans chambre.

5 L'invention a également pour objet ces articles finis et produits semi-finis eux-mêmes, en particulier les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques, lorsqu'ils comportent une composition élastomérique conforme à l'invention. Les pneumatiques conformes à l'invention peuvent être notamment destinés à des véhicules tourisme comme à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route - , engins agricoles ou de
10 génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que des figures annexées qui schématisent des procédés d'obtention de polysulfures siloxane utilisables dans les compositions de l'invention,
15 ou représentent des rhéogrammes (courbes de cuisson) enregistrés pour des compositions de caoutchouc conformes ou non à l'invention.

20 I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les compositions de caoutchouc sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

25 I-1. Plasticité Mooney

On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C.
30 Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/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 N.m).

35 I-2. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005 (1991). L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'un grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant
40 le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

I-3. Rhéométrie

45 Les mesures sont effectuées à 150°C ou à 165°C, selon les cas, 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 réaction de vulcanisation (voir figure 4 annexée). Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : les couples minimum et maximum, mesurés en dN.m (déciNewton.mètre), sont respectivement nommés C_{\min} et C_{\max} ; t_i est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation. On mesure également l'écart noté ΔCouple (en dN.m) entre C_{\max} et C_{\min} qui permet d'apprécier le rendement de vulcanisation.

Les propriétés mécaniques ou dynamiques indiquées ci-après (paragraphe I-4 et I-5) sont celles mesurées à l' "optimum de cuisson", c'est-à-dire, de manière connue, celles obtenues, pour une température de cuisson déterminée, après la durée de cuisson minimale pour atteindre le couple rhéométrique maximum C_{\max} .

I-4. Essais de traction

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 française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté MA10), 100% d'allongement (noté MA100) et 300% d'allongement (noté MA300). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) et d'hygrométrie ($50 \pm 5\%$ d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

I-5. Propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques ΔG^* et $\tan(\delta)_{\max}$ sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm² de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1 à 50% (cycle aller), puis de 50% à 1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique (G^*) et le facteur de perte $\tan(\delta)$. Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de $\tan(\delta)$ observée, noté $\tan(\delta)_{\max}$, ainsi que l'écart de module complexe (ΔG^*) entre les valeurs à 0,15 et 50% de déformation (effet Payne).

I-6. Mesure de la réversion

La réversion peut être analysée selon différentes méthodes, le but étant de déterminer, de manière indirecte, l'évolution de la densité des ponts de soufre, entre une cuisson à l'optimum (C_{\max}) et une cuisson prolongée.

La première approche consiste à mesurer l'évolution du couple rhéométrique : les paramètres ΔR_{60} et ΔR_{120} représentent l'évolution en % du couple entre C_{\max} et le couple mesuré après

60 ou 120 min de cuisson, respectivement, à une température de cuisson déterminée (par exemple 150°C ou 165°C).

La seconde approche consiste à mesurer l'évolution des modules MA100 ou MA300 : les paramètres Δ MA100 et Δ MA300 correspondent à l'évolution en % des modules respectifs entre l'optimum de cuisson (C_{\max}) et après une cuisson prolongée de 2 heures, à une température de cuisson déterminée (par exemple 150°C ou 165°C).

II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un polysulfure siloxane répondant à la formule générale (I) précitée.

Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa réticulation.

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

II-1. Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfines type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend en particulier par élastomère diénique susceptible d'être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - tout copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - tout copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est destinée à un pneumatique ou un produit semi-fini pour pneumatique, est en premier lieu mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés et être préparés en dispersion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids

et une température de transition vitreuse ("Tg" - mesurée selon norme ASTM D3418-82) entre -40°C et -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -25°C et -50°C.

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

- 15 Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les copolymères de butadiène (en particulier butadiène-styrène (SBR), butadiène-isoprène (BIR), butadiène-acrylonitrile (NBR)), les copolymères
20 d'isoprène (notamment isoprène-styrène (SIR) ou butadiène-styrène-isoprène (SBIR)), et les mélanges de ces élastomères.

- 25 La composition conforme à l'invention est par exemple utilisable comme bande de roulement pour pneumatique, qu'il s'agisse d'un pneumatique neuf ou usagé (cas d'un rechapage).

- Lorsque la composition de caoutchouc conforme à l'invention est destinée à une bande de roulement de pneumatique tourisme, l'élastomère diénique est de préférence un SBR ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), ou encore BR/NR (ou BR/IR). Dans le
30 cas d'un élastomère SBR, on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère SBR, de préférence préparé en solution (SSBR), étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène (BR) possédant de
35 préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

- Lorsque la composition de caoutchouc conforme à l'invention est destinée à une bande de roulement de pneumatique utilitaire tel que Poids-lourd ou utilisée comme mélange interne au pneumatique, par exemple pour la réalisation de sous-couches, pour le calandrage d'armatures
40 de sommet ou de carcasse, l'élastomère diénique est de préférence, au moins majoritairement, un élastomère isoprénique. On entend par "élastomère isoprénique", de manière connue, un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les
45 copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) et d'isoprène-

butadiène-styrène (SBIR). L'élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène de synthèse du type cis-1,4. Parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%. Bien entendu, l'élastomère diénique peut être aussi constitué, en partie, d'un autre élastomère fortement insaturé tel que, par exemple, un élastomère SBR.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM, que ce copolymère soit par exemple utilisé ou non en mélange avec un ou plusieurs des élastomères diéniques fortement insaturés cités précédemment.

Les compositions de l'invention 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.

II-2. Charge renforçante

On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone ou encore une charge inorganique renforçante telle que de la silice à laquelle sera alors associée un agent de couplage.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF ("High Abrasion Furnace"), ISAF ("Intermediate Super Abrasion Furnace"), SAF ("Super Abrasion Furnace"), conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique), par exemple dans les bandes de roulement de ces pneumatiques. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N330, N339, N347, N375.

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) ou des (oxyde)hydroxydes d'aluminium. La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g . Les silices précipitées hautement dispersibles (dites "HD") sont préférées, en particulier lorsque l'invention est mise en oeuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible résistance au roulement ; comme exemples de silices HD, on peut citer les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber. Comme exemples d'alumines renforçantes, on peut citer les alumines "Baikalox" "A125" ou

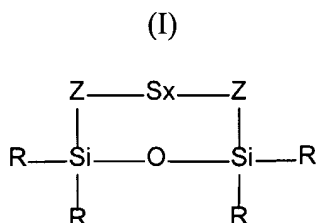
"CR125" (société Baïkowski), "APA-100RDX" (société Condea), "Aluminoxid C" (société Degussa) ou "AKP-G015" (Sumitomo Chemicals).

Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise tout agent de couplage ou liaison connu, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. On utilisera notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets ou demandes de brevet FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3 842 111, US 3 873 489, US 3 978 103, US 3 997 581, US 4 002 594, US 4 072 701, US 4 129 585, US 5 580 919, US 5 583 245, US 5 650 457, US 5 663 358, US 5 663 395, US 5 663 396, US 5 674 932, US 5 675 014, US 5 684 171, US 5 684 172, US 5 696 197, US 5 708 053, US 5 892 085, EP 1 043 357, WO 01/49782, WO 02/22728, WO 02/31041, WO 02/083782.

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

II-3. Polysulfure siloxane

Le polysulfure siloxane utilisé comme agent de réticulation dans les compositions de caoutchouc de l'invention répond donc à la formule générale (I) suivante:



dans laquelle :

- le nombre x, entier ou fractionnaire, est égal ou supérieur à 2 ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;
- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

Ce composé se caractérise par la présence, dans sa molécule, d'un groupement polysulfure S_x (avec x ≥ 2, c'est-à-dire le groupement disulfure inclus) fixé, par l'intermédiaire de deux atomes de silicium, sur une structure (cycle) di-siloxane ≡Si-O-Si≡. Il peut donc être qualifié de polysulfure di-siloxane cyclique.

Les radicaux R, linéaires ou ramifiés, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, sont plus préférentiellement choisis parmi les alkyles, cycloalkyles ou aryles, en particulier

parmi les alkyles en C_1-C_6 , les cycloalkyles en C_5-C_8 , et le radical phényle ; ces groupes alkyles, cycloalkyles ou phényle peuvent également contenir des hétéroatomes tels que N, O, S.

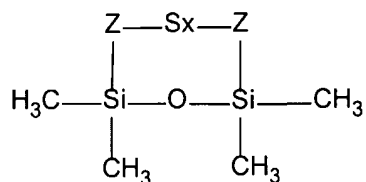
- 5 Parmi ces radicaux R, on citera notamment, à titre d'exemples, ceux choisis dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, sec-butyle, tert-butyle, n-pentyle, néopentyle, n-hexyle, 2-éthylhexyle, n-octyle, iso-octyle, cyclopentyle, cyclohexyle, 2-méthylcyclohexyle, phényle, toluyle, benzyle. Plus préférentiellement encore, les radicaux R, identiques ou différents, sont des alkyles en C_1-C_3 (à savoir méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle), tout particulièrement choisis parmi méthyle et éthyle.

- 15 Les radicaux Z, substitués ou non substitués, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, sont de préférence des radicaux hydrocarbonés, saturés ou non saturés, ces radicaux Z pouvant être interrompus au sein de la chaîne hydrocarbonée par au moins un hétéroatome tel que O, S ou N. Conviennent notamment des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} .

- 20 Des composés de formule (I) particulièrement préférentiels sont ceux dans lesquels les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes alkyles en C_1-C_3 et les radicaux Z, identiques ou différents, sont des alkylènes en C_1-C_4 (méthylène, éthylène, propylène, butylène), en particulier en C_2-C_4 , avec x plus préférentiellement supérieur à 2.

Parmi ces derniers, on citera tout particulièrement le polysulfure tétraméthyl-disiloxane cyclique répondant à la formule (II) (soit R = méthyle) :

25

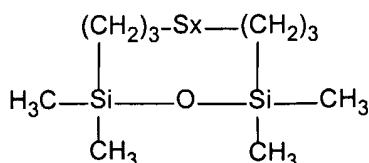


(II)

- 30 dans lequel, préférentiellement, "x" a une valeur moyenne comprise entre 3 et 5, plus préférentiellement proche de 4 (c'est-à-dire comprise entre 3,5 et 4,5) et Z est un alkylène en C_2-C_4 .

- 35 A titre d'exemple particulier de composé de formule (II), on citera notamment celui de formule développée (II-1) ci-après, dans laquelle Z représente le groupe propylène :

(II-1)



Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, le nombre x d'atomes de soufre peut varier dans une large mesure, par exemple de 2 à 9, selon les conditions particulières de synthèse du polysulfure ; toutefois, les valeurs de x sont de préférence choisies dans un domaine de 2 (disulfures) à 6 (hexasulfures) en passant par les trisulfures (x=3), les tétrasulfures (x=4) et pentasulfures (x=5) correspondants. Plus préférentiellement encore, x est choisi compris entre 3 et 5, plus particulièrement proche de 4 (c'est-à-dire compris entre 3,5 et 4,5).

Plus généralement, dans les compositions de caoutchouc de l'invention, la teneur en polysulfure siloxane est de préférence supérieure à 0,5 pce, plus préférentiellement comprise entre 1 et 15 pce. En dessous des minima indiqués l'effet risque d'être insuffisant, alors qu'au delà du maximum préconisé on n'observe généralement plus d'amélioration de la réticulation, alors que les coûts de la composition augmentent ; pour ces différentes raisons, cette teneur en polysulfure siloxane est plus préférentiellement choisie comprise entre 3 et 12 pce.

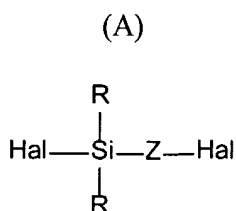
A la lumière de la présente description, l'homme du métier saura ajuster cette teneur, dans les domaines indiqués ci-dessus, en fonction de l'application visée, par exemple de la partie du pneumatique à laquelle est destinée la composition de caoutchouc de l'invention, de la nature de l'élastomère diénique ou encore de la quantité de charge renforçante utilisée.

Les polysulfures siloxane précédemment décrits se sont révélés suffisamment efficaces à eux seuls pour la réticulation d'un élastomère diénique. Sans que ceci soit limitatif, ils peuvent avantageusement remplacer, dans les compositions de l'invention, la totalité du soufre et autre(s) agent(s) donneur(s) de soufre usuel(s).

II-4. Synthèse du polysulfure siloxane

Les composés de formule (I) ci-dessus peuvent être préparés selon un procédé de synthèse comportant les étapes illustrées à la figure 1 (R, Z et x ayant les significations précédentes), à savoir :

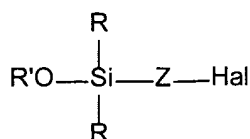
- a) on part d'un organosilane halogéné (ci-après produit A) de formule (Hal = halogène):



- b) on lui fait subir soit une alcoolyse par action d'un alcool R'-OH (R' radical hydrocarboné), soit une hydrolyse par action d'eau dans un solvant organique inerte, dans les deux cas en présence d'une base organique pour piéger l'halogénure d'acide formé, pour obtenir (ci-après produit B) soit un monoalkoxysilane (dans ce cas, R' est le radical hydrocarboné dans la formule (B)), soit un monohydroxysilane (dans ce cas, R' est H dans la formule (B)), de formule :

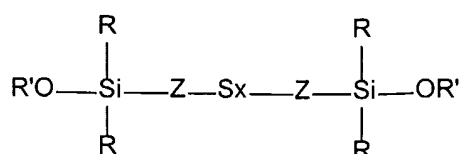
- 12 -

(B)



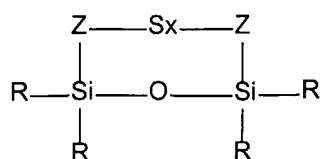
- 5 • c) on réalise une étape de sulfuration sur le produit B par action d'un polysulfure, pour obtenir à titre de produit intermédiaire (ci-après produit C) un polysulfure d'alkoxysilane ou d'hydroxysilane de formule :

(C)



- d) puis on réalise une étape de cyclisation du produit C pour générer le produit de formule (I) visé :

(I)



Les halogènes (Hal) du silane de départ (produit A) peuvent être identiques ou différents, choisis de préférence parmi brome et chlore ; on utilise plus préférentiellement le chlore. D'une manière générale, les halogénosilanes de départ (produits A) et leurs dérivés intermédiaires (produits B ou C) sont des produits liquides ; ils peuvent donc être utilisés tels quels ou bien à l'état dilué dans un solvant approprié, lors de la mise en œuvre des différentes étapes du procédé de synthèse.

L'étape d'hydrolyse du produit A, le cas échéant, est réalisée directement sur le silane halogéné de départ (produit A), par action de l'eau dans un solvant organique inerte, par exemple un éther, et en présence d'une base organique destinée à piéger l'halogénure d'acide formé.

L'étape d'alcoolyse du produit A consiste quant à elle à substituer l'halogène (Hal) porté par l'atome de silicium du produit A par le groupement alkoxyle (OR') d'un alcool, en présence d'une base organique destinée à piéger l'halogénure d'acide libéré au cours de la réaction. Le radical hydrocarboné R' de l'alcool (R'-OH) comporte de préférence 1 à 8 atomes de carbone, il est plus préférentiellement choisi parmi les alkyles en C₁-C₆, plus préférentiellement encore parmi les alkyles en C₁-C₃, en particulier méthyle ou éthyle. A titre de base organique destinée

à piéger l'halogénure d'acide formé, on peut utiliser une amine, de préférence une amine tertiaire telle que la triéthylamine. Afin de mieux piéger l'halogénure d'acide, l'alcoolyse est conduite à une température qui est de préférence inférieure à 15°C, plus préférentiellement inférieure à 10°C.

Pour l'étape de sulfuration, on peut utiliser notamment un polysulfure ($x \geq 2$) d'ammonium ou métallique, de formule M_2S_x ou $M'S_x$ (M = métal alcalin ou NH_4 ; M' = Zn ou métal alcalino-terreux) ; des exemples de tels composés sont les polysulfures de Na, K, Cs, Rb, Ca, Mg, Zn et NH_4 , x étant de préférence compris dans un domaine de 2 à 6, plus préférentiellement de 3 à 5 (en particulier entre 3,5 et 4,5). On utilise de préférence un polysulfure de sodium Na_2S_x , en particulier Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 , Na_2S_5 , Na_2S_6 , ce polysulfure étant de préférence généré par action de soufre (S_8) sur Na_2S . De manière connue, la préparation d'un tel polysulfure est réalisée dans un solvant, organique ou non, tel que par exemple de l'eau, des alcools, des cétones ou des éthers, solvants dans lesquels les réactifs sont partiellement ou totalement solubles.

Toutefois, on préfère conduire l'étape de sulfuration en l'absence de tout alcool ; on travaille alors de préférence en phase aqueuse, plus préférentiellement dans un milieu biphasique eau/solvant organique (par exemple toluène, xylène, benzène, heptane ou équivalents), comme décrit par exemple dans les documents EP-A-694 552 ou US-A-5 405 985 relatifs à la synthèse d'alkoxysilanes polysulfurés. La réaction est alors conduite de préférence en présence d'un catalyseur de transfert de phase auquel est plus préférentiellement ajouté un sel de formule $M''Hal$ ou $M''SO_4$, M'' étant choisi parmi Li, Na, K et Hal étant choisi parmi F, Cl et Br. Le sel utilisé est alors choisi de préférence parmi NaCl, NaBr, Na_2SO_4 ; on utilise encore plus préférentiellement NaCl. La quantité de sel peut varier par exemple de 10% en poids de la solution aqueuse jusqu'à saturation complète de la solution. Le catalyseur de transfert de phase est par exemple le bromure de tétrabutyl-ammonium (TBAB).

L'étape de sulfuration est conduite de préférence sous gaz inerte tel que l'argon. La température du milieu réactionnel n'est pas critique, on peut par exemple travailler à température ambiante ; on préfère toutefois opérer à chaud pour augmenter la vitesse de réaction, par exemple entre 60°C et 100°C voire jusqu'au point d'ébullition du solvant. Le ratio molaire entre l'hydroxysilane ou l'alkoxysilane (produit B) et le polysulfure est de préférence ajusté de manière à avoir un léger excès de polysulfure par rapport à la quantité stœchiométrique.

Si la sulfuration est conduite en phase organique, le produit B est lui-même de préférence pré-dilué dans le solvant organique inerte tel qu'un alcool, une cétone ou un éther. Lorsque la réaction est terminée, on élimine par filtration le sel (halogénure de métal) qui s'est formé et on débarrasse le filtrat du solvant organique par distillation sous vide. Dans le cas d'une sulfuration en phase aqueuse ou biphasique (eau/solvant organique), on isole le cas échéant la phase organique contenant le produit C et on distille successivement sous vide le solvant réactionnel suivi du réactif B n'ayant pas réagi.

L'étape de cyclisation sur le produit C est conduite différemment selon qu'il s'agit d'un polysulfure d'hydroxysilane, dans ce cas par une étape de condensation préférentiellement

catalysée par la présence d'un acide ou d'une base, ou bien d'un polysulfure d'alkoxysilane, dans ce cas par une étape d'hydrolyse acide ou basique, de préférence du type acide. Pour la réalisation de cette étape de cyclisation, on introduit par exemple le produit C, dilué dans un solvant organique, dans un mélange constitué d'une quantité appropriée d'eau, par exemple à raison de deux équivalents molaires par rapport au polysulfure mis en réaction, et d'une quantité catalytique de catalyseur tel qu'un acide organique comme un acide carboxylique, plus particulièrement l'acide trifluoroacétique.

Les polysulfures siloxanes synthétisés selon le procédé décrit ci-dessus sont en fait des mélanges de polysulfures, avec par conséquent une valeur moyenne pour x qui est différente d'une valeur entière.

II-5. Accélérateur de vulcanisation

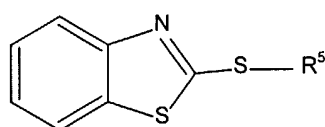
Au polysulfure siloxane précédemment décrit est de préférence associé, dans le système de réticulation proprement dit, un accélérateur primaire de vulcanisation, à un taux préférentiel compris entre 0,1 et 5 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 3 pce.

Un tel accélérateur, on le sait, doit permettre une réticulation des compositions de caoutchouc dans des temps industriellement acceptables, tout en préservant un délai minimum de sécurité ("temps de grillage") au cours du lequel les compositions peuvent être mises en forme sans risque de vulcanisation prématurée ("grillage").

On peut utiliser tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en présence de soufre.

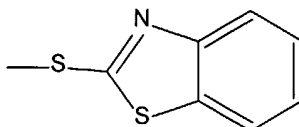
Convienient en particulier les accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés de formule :

(III)

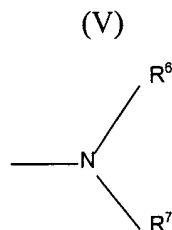


dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupement 2-mercaptobenzothiazyle de formule :

(IV)

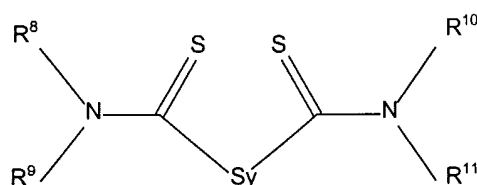


ou encore un groupement de formule :



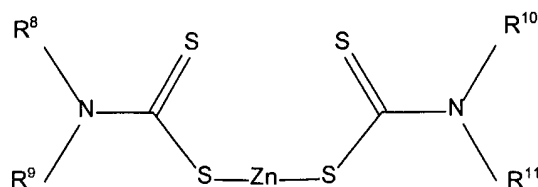
- 5 dans laquelle R^6 et R^7 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupement 2-mercaptobenzothiazyle (formule IV), un groupement alkyle en C_1-C_4 ou un groupement cycloalkyle en C_5-C_8 , comportant de préférence 6 maillons, ledit cycle pouvant comporter au moins un hétéroatome tel que S, O ou N.
- 10 Des accélérateurs thiazoles et dérivés préférentiels sont notamment choisis dans le groupe constitué par le 2-mercaptobenzothiazole, le disulfure de 2-mercapto-benzothiazyle, le N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénimide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide et les mélanges de ces composés.
- 15 Comme accélérateurs conviennent également les composés de la famille des thiurames (formule VI) et les dérivés dithiocarbamates de zinc (formule VII) :

(VI)



20

(VII)



25

dans lesquelles y varie de 1 à 4, y est plus particulièrement égal à 1 ou 2 ; R^8 , R^9 , R^{10} et R^{11} représentent chacun indépendamment un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement benzyle, une combinaison entre R^8 et R^9 et une combinaison entre R^{10} et R^{11} pour former un groupement cyclique pentaméthylène ou un groupement cyclique méthyl-pentaméthylène et dans lesquelles R^8 et R^9 et R^{10} et R^{11} sont reliés entre eux.

Des accélérateurs de types thiurames sont notamment choisis dans le groupe préférentiel constitué par le monosulfure de tétraméthyl-thiurame, le disulfure de tétraméthyl-thiurame, le disulfure de tétraéthyl-thiurame, le disulfure de tétrabutyl-thiurame, le disulfure de tétra-iso-butyl-thiurame, le disulfure de tétrabenzyl-thiurame et les mélanges de ces composés. Parmi eux, le disulfure de tétrabenzyl-thiurame est retenu de manière plus préférentielle.

A titre d'autres exemples d'accélérateurs utilisables dans les compositions de l'invention, on citera les dithiocarbamates de zinc, en particulier le tétraméthyl dithiocarbamate de zinc, le tétraéthyl dithiocarbamate de zinc et que le tétrabenzyle dithiocarbamate de zinc. Parmi eux, le tétrabenzyl dithiocarbamate de zinc est plus préférentiellement retenu.

Pour conclure, les accélérateurs primaires de vulcanisation utilisés dans le cadre de la présente invention sont encore plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par 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") et les mélanges de ces composés.

II-6. Additifs divers

Bien entendu, les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc comportant un élastomère diénique et destinées à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-fins pour pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, agents anti-fatigue, des promoteurs d'adhésion, des résines renforçantes telles que décrites par exemple dans WO02/10269, des peroxydes et/ou bismaléimides, voire même du soufre et/ou agents donneurs de soufre, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphenylguanidine), etc. A la charge renforçante, notamment lorsqu'il s'agit d'une charge inorganique renforçante, peut être également associée, si besoin est, une charge inorganique conventionnelle peu ou non renforçante, par exemple des particules d'argiles, de bentonite, talc, craie, kaolin.

Dans le cas où la charge renforçante utilisée est une charge inorganique, on pourra utiliser avantageusement des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante, ou plus généralement des agents d'aide à la mise en oeuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en oeuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des alkylalkoxysilanes, notamment des alkyltriéthoxysilanes, comme par exemple le 1-octyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Dynasytan Octeo ou le 1-hexa-décyl-triéthoxysilane commercialisé par la société Degussa-Hüls sous la dénomination Si216, des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

II-7. Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de
5 préparation successives bien connues de l'homme du métier : une première phase de travail ou
malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute
température, jusqu'à une température maximale (notée T_{\max}) comprise entre 110°C et 190°C,
de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois
10 qualifiée de phase "productive") à 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 ou vulcanisation. De telles phases ont été décrites par exemple dans les
demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, EP-A-0881252, WO99/28376,
WO00/05300, WO00/05301 ou WO02/10269.

15 Le procédé de fabrication des compositions selon l'invention, présentant une résistance à la
réversion améliorée, comporte les étapes suivantes:

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

25 et il est caractérisé en ce que ledit système de réticulation comporte un polysulfure siloxane
répondant à la formule générale (I) qui précède.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape
30 thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un
mélangeur interne usuel, tous les constituants de base nécessaires, les éventuels agents de
recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du
système de vulcanisation. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée
dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire
35 (température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir
aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour
améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge renforçante et
autres ingrédients. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de
préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

40 Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation
à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à
cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par
exemple entre 5 et 15 minutes.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis tels que des bandes de roulement, des nappes sommet, des flancs, des nappes carcasse, des talons, des protecteurs, des chambres à air ou des gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou par exemple de la taille du pneumatique.

Au système de vulcanisation proprement dit, à base du polysulfure siloxane et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques, etc.

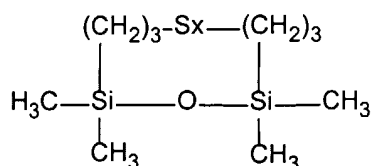
Il va de soi que l'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation).

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable par exemple pour la fabrication de pneumatiques.

III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Dans les exemples de réalisation qui suivent, l'invention est mise en œuvre avec le tétraméthyl-disiloxane polysulfuré cyclique de formule particulière (II-1) ci-après :

(II-1)



III-1. Synthèse du polysulfure siloxane

Le produit ci-dessus de formule (II-1) (ci-après dénommé produit D) est synthétisé, dans les exemples qui suivent, selon les deux procédés différents schématisés sur la figure 1 (hydrolyse ou alcoolyse).

A) Synthèse 1 (hydrolyse)

La synthèse du produit D est réalisée selon un procédé conforme à l'invention en plusieurs étapes, à partir du chloropropyldiméthylchlorosilane (ci-après dénommé produit A), via le chloropropyldiméthylsilanol (ci-après dénommé produit B) et le polysulfure de bis(propyldiméthylsilanol) (ci-après dénommé produit C). Le schéma de synthèse appliqué est celui indiqué sur la figure 2 annexée.

a) préparation du chloropropyldiméthylsilanol (produit B)

Comme cela a été expliqué précédemment, on peut préparer le produit B directement par hydrolyse du produit A de départ, dans un solvant organique inerte (éther), en présence d'eau comme donneur d'hydroxyles et de triéthylamine destinée à piéger l'acide chlorhydrique libéré. On introduit de préférence un excès d'eau de manière à favoriser la réaction souhaitée, et éviter la réaction de condensation du silanol généré sur le chlorosilane additionné. L'emploi d'un léger excès de triéthylamine assure le piégeage total de l'acide chlorhydrique, la triéthylamine résiduelle étant distillée une fois la réaction terminée.

On procède plus précisément comme suit.

Dans un tricol de 500 mL, surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique, on introduit 9,78 mL de triéthylamine (70,1 mmol soit 1,5 équivalents par rapport au produit A), 3,36 g d'eau (187 mmol soit 4 équivalents par rapport au produit A) puis 150 mL d'éther. On refroidit cette solution à l'aide d'un bain de glace, à une température inférieure à 10°C, avant d'ajouter lentement une solution de produit A (8,0 g, soit 46,7 mmol dans 80 mL d'éther). On observe l'apparition immédiate d'un précipité blanc qui correspond au chlorhydrate de triéthylamine. Lorsque l'ajout de produit A est terminé, l'agitation du milieu réactionnel est poursuivie pendant 30 min, en restant à une température inférieure à 10°C. Le précipité formé est alors éliminé par filtration et le filtrat recueilli est séché sur du sulfate de magnésium, filtré puis concentré sous vide. La triéthylamine résiduelle est éliminée par distillation. On recueille ainsi 6,1 g d'un liquide jaune vif qui correspond, d'après les analyses réalisées en RMN et en spectrométrie de masse, au produit B visé (pureté du produit supérieure à 95%).

b) préparation du polysulfure de bis(propyldiméthylsilanol) (produit C)

Dans cette étape, le polysulfure de sodium, généré par insertion de soufre dans du sulfure de sodium Na_2S en milieu aqueux, vient substituer l'atome de chlore de deux molécules du produit C en solution dans du toluène. La réaction est conduite en présence d'un catalyseur de transfert de phase (TBAB) et de chlorure de sodium NaCl .

Dans un tricol de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique, on introduit 4,01 g (soit 16,7 mmol) de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ainsi que 1,60 g (soit 50,1 mmol) de soufre qui sont dissous dans 40 mL d'une solution aqueuse de NaCl (5,73 g soit 98,2 mmol) et 8 mL de toluène. Ce mélange est chauffé à 85°C ; on observe, lors de la montée en température, que le milieu réactionnel passe de la couleur jaune à la couleur rouge foncé.

- 20 -

Une fois la température de consigne atteinte, on introduit en une seule fois 0,286 g de TBAB (soit 0,88 mmol), puis on commence l'addition goutte à goutte du produit B (5,0 g soit 32,7 mmol) en solution dans 30 mL de toluène. Au cours de l'addition, la phase toluénique présente une coloration rouge vif virant progressivement à l'orange, tandis que la phase aqueuse initialement rouge vif pâlit jusqu'à devenir incolore et limpide, une fois la coulée terminée. La réaction est ainsi poursuivie pendant 75 min, à la température de 85°C, puis le milieu réactionnel est refroidi sous argon.

Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans une ampoule à décanter de façon à isoler la phase toluénique, qui est séchée sur du sulfate de magnésium après avoir été lavée à l'eau. La solution organique est ensuite filtrée et reprise à l'éther avant d'être distillée dans un four à boules (40°C), afin d'évacuer le chloropropyldiméthylsilanol (produit B) résiduel.

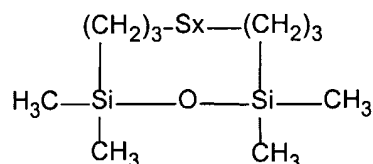
On recueille finalement 3,92g d'un liquide orange visqueux dont les analyses de RMN et de spectrométrie de masse confirment la présence majoritaire de polysulfure de bis-(propyldiméthylsilanol) - produit C - accompagné de traces du produit de départ et du produit D.

c) préparation du polysulfure tétraméthyl-disiloxane cyclique (produit D)

Dans un tricol de 100mL, on introduit 0,24g d'eau (2 équivalents soit 13,4mmol) et une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (0,1 équivalent soit 0,67mmol), auxquels on ajoute 2g du produit C dilué dans 18 mL de dichlorométhane.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures avant d'être séché sur du sulfate de magnésium, filtré et concentré sous vide.

On recueille 1,8g du produit D, dont la structure ci-dessous est confirmée par analyse RMN :



Le produit D ainsi synthétisé est en fait constitué d'une distribution de polysulfures, allant du disulfure (x=2) à l'hexasulfure (x=6), centrée sur une valeur moyenne proche de 4,0 (x = 3,9). Le taux de disulfure S₂, déterminé par RMN, est égal à environ 18% des motifs polysulfures.

L'homme du métier comprendra que des conditions de synthèse modifiées permettraient d'obtenir d'autres distributions de polysulfures, avec des valeurs moyennes de x variables mais de préférence comprises entre 3 et 5.

B) Synthèse 2 (alcoololyse)

La synthèse du produit D est réalisée selon un autre procédé conforme à l'invention, en plusieurs étapes, à partir du chloropropyldiméthylchlorosilane (produit A), via le

chloropropyl-diméthyléthoxysilane (produit B') et le polysulfure de bis-(propyldiméthyléthoxysilane) (produit C'). Le schéma de synthèse appliqué est celui indiqué sur la figure 3 annexée.

5 a) préparation du chloropropyldiméthyléthoxysilane(produit B')

La première étape consiste en une alcoolyse permettant de substituer le chlore porté par l'atome de silicium du produit A par un groupement éthoxyle de l'éthanol, cette réaction étant menée en présence de triéthylamine destinée à piéger l'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction.

On procède plus précisément comme suit.

Dans un tricol de 2 L (préalablement séché dans une étuve pendant 24 h), surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique, on introduit, sous courant d'argon, 950 mL d'éthanol (grade Normapur) puis 288 mL de triéthylamine (2,07 mol soit 209 g) à l'aide d'une seringue. Le mélange est alors refroidi à une température d'environ 5°C, avant de débiter l'addition du produit A (237,7 g soit 1,38 mol - produit de la société ABCR commercialisé sous la référence SIC2336.0), réalisée grâce à une pompe péristaltique ; l'acide chlorhydrique libéré est immédiatement piégé par la triéthylamine en formant le chlorhydrate de triéthylamine.

Une fois la coulée terminée (après environ 8h), le bain de glace est retiré tandis que l'agitation est poursuivie à la température ambiante toute la nuit, sous courant d'argon. Après huit heures, l'analyse CPG (chromatographie en phase gazeuse) montre la disparition du pic correspondant au produit A de départ et la formation du chloropropyldiméthyléthoxysilane (produit B'). Le milieu réactionnel est alors filtré sur tube d'Alhin afin de séparer le produit B' en solution dans l'éthanol du chlorhydrate de triéthylamine.

Le filtrat contenant le produit B' est concentré puis distillé sous vide (2 mm Hg ; température de bain d'huile 70°C ; température en haut de colonne 45°C), afin d'éliminer l'excès de triéthylamine libre et d'isoler le produit B' à l'état pur. On recueille ainsi 160 g d'un liquide incolore dont les analyses de RMN et de spectrométrie de masse confirment bien qu'il s'agit du produit B' visé.

35 b) préparation du polysulfure de bis(propyldiméthyléthoxysilane)(produit C')

Dans cette étape, le polysulfure de sodium, généré par insertion de soufre dans du sulfure de sodium Na_2S en milieu aqueux, vient substituer l'atome de chlore de deux molécules du produit (B') en solution dans du toluène. La réaction est conduite en présence d'un catalyseur de transfert de phase (TBAB) et de chlorure de sodium NaCl .

Dans un tricol de 250 mL, surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique, on introduit 3,50 g (soit 14,5 mmol) de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ainsi que 1,40 g (soit 43,7 mmol) de soufre qui sont dissous dans 40 mL d'une solution aqueuse de NaCl (5,0 g soit 85,8 mmol) et 8 mL de toluène. Ce mélange est chauffé à 85°C ; on observe, lors de la montée en température, que le milieu réactionnel passe de la couleur jaune à la couleur rouge foncé.

Une fois la température de consigne atteinte, on introduit en une seule fois 0,25 g de TBAB (soit 0,77 mmol), puis on commence l'addition goutte à goutte du produit (B') (5,17 g soit 28,6 mmol) en solution dans 30 mL de toluène. Au cours de l'addition, la phase toluénique présente une coloration rouge vif virant progressivement à l'orange, tandis que la phase aqueuse initialement rouge vif pâlit jusqu'à devenir incolore et limpide, une fois la coulée terminée. La réaction est ainsi poursuivie pendant 75 min, à la température de 85°C, puis le milieu réactionnel est refroidi sous argon.

Le milieu réactionnel est ensuite transvasé dans une ampoule à décanter de façon à isoler la phase toluénique, qui est séchée sur du sulfate de magnésium après avoir été lavée à l'eau. La solution organique est ensuite filtrée et reprise à l'éther avant d'être distillée dans un four à boules (40°C), afin d'évacuer le chloropropyldiméthyléthoxysilane (produit B') résiduel, soit 0,52 g. On recueille finalement 3,84 g d'un liquide rouge- orangé visqueux dont les analyses de RMN et de spectrométrie de masse confirment la présence majoritaire de polysulfure de bis-(propyldiméthyléthoxysilane) accompagné du produit de départ à l'état de traces.

c) préparation du tétraméthyl-disiloxane polysulfuré cyclique (produit D)

Dans un tricol de 500 mL, on introduit 2,23 g d'eau (2 équivalents soit 0,124 mol) puis une quantité catalytique d'acide trifluoroacétique (0,1 équivalent soit 6.21 mmol ou 0,7 g), auxquels on ajoute 26 g (0,0621 mol) de polysulfure de bis (propyldiméthyléthoxysilane) (produit C') dilués dans 210 mL de dichlorométhane.

Le milieu réactionnel est abandonné sous agitation à la température ambiante pendant 24 h, puis séché sur du sulfate de magnésium, filtré et concentré sous vide. On isole ainsi 20,5g d'un liquide jaune pâle très visqueux correspondant de façon majoritaire d'après l'analyse RMN au produit attendu, les traces de solvants résiduels éventuelles pouvant être éliminées en soumettant le produit à un vide de 200 mm Hg, à la température de 40°C, pendant 48 h.

Le produit D ainsi synthétisé apparaît quasiment identique à celui obtenu précédemment par hydrolyse (distribution de polysulfures de $x = 2$ à $x = 6$ – valeur moyenne $x = 4,0$ – taux de disulfure S_2 égal à environ 17% des motifs polysulfures).

III-2. Préparation des compositions de caoutchouc

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, l'élastomère diénique (ou le mélange d'élastomères diéniques, le cas échéant), la charge renforçante, puis les divers autres ingrédients à l'exception du système de réticulation comportant au moins le polysulfure siloxane (produit D) et l'accélérateur primaire.

On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une ou deux étapes (durée totale du malaxage égale à environ 7 min), jusqu'à atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le polysulfure siloxane (produit D) et l'accélérateur sur un mélangeur externe (homo-finisher) à 40°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant 3 à 4 minutes.

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou mécaniques, ou extrudées pour former des profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-

5 finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques.

III-3. Essais de caractérisation

A) Essai 1

10 Ce premier essai, réalisé à partir d'un mélangeur de laboratoire, a pour but de démontrer qu'il est possible de réticuler, sans addition de soufre, une composition de caoutchouc à l'aide du produit D précédemment synthétisé.

15 Est aussi démontrée l'amélioration de la stabilité thermique (tenue à la réversion) des compositions selon l'invention, comparées à des compositions conventionnelles à base de soufre comme agent réticulant.

Les trois compositions testées sont identiques à la nature de l'agent de réticulation près :

- composition C-1 : soufre (1 pce);
- composition C-2 : produit D (3,7 pce);
- composition C-3 : produit D (7,5 pce).

25 Les composition C-1 est le témoin de cet essai, les compositions C-2 et C-3 sont conformes à l'invention et incorporent le polysulfure siloxane au taux préférentiel compris entre 3 et 12 pce.

Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), les propriétés rhéométriques (à 165°C), ainsi que l'évolution du couple rhéométrique après 2 heures à 165°C, représentative de la stabilité thermique des compositions. La figure 4 montre quant à elle l'évolution du couple rhéométrique (en dN.m) en fonction du temps (en min), pour une température de 165°C, les courbes C1 à C3 correspondant respectivement aux compositions C-1 à C-3.

35 Les résultats du tableau 2 démontrent la capacité inattendue du polysulfure siloxane à réticuler les chaînes d'élastomère, comme illustré par les valeurs de C_{\max} et de Δcouple . On note par ailleurs l'augmentation du couple C_{\max} et de Δcouple avec celle du taux de polysulfure siloxane. La stabilité thermique (résistance à la réversion) des compositions C-2 et C-3 est remarquable, supérieure à celle observée sur le témoin, ceci quel que soit le taux de polysulfure siloxane utilisé, comme démontré par les pertes ΔR_{60} et ΔR_{120} qui se révèlent nettement inférieures à celles enregistrées pour la composition témoin C-1.

45 La figure 4 confirme bien l'aptitude du produit D à réticuler les compositions de caoutchouc tout en leur offrant une meilleure résistance à la réversion. On note en particulier la très faible réversion (diminution de couple au delà de C_{\max}) pour la composition C-2, illustrée tant par les

paramètres ΔR_{60} et ΔR_{120} du tableau 2 que par la forme de la courbe C2 (existence d'un plateau de vulcanisation très long) de la figure 4.

B) Essai 2

Cet essai confirme l'effet technique inattendu d'agent de réticulation du polysulfure siloxane, ainsi que la stabilité thermique améliorée des compositions de caoutchouc, en présence de divers accélérateurs connus de vulcanisation.

On prépare pour cela cinq compositions similaires à celles de l'essai 1 précédent, ces compositions étant identiques à la nature du système de réticulation près (soufre ou polysulfure siloxane, nature de l'accélérateur primaire de vulcanisation).

La composition C-4 est la composition témoin (soufre plus accélérateur sulfénamide), les compositions C-5 à C-8 sont conformes à l'invention et incorporent le polysulfure siloxane, avec différents accélérateurs.

Les tableaux 3 et 4 donnent la formulation de ces compositions (tableau 3 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés rhéométriques à 165°C et l'évolution du couple rhéométrique après 2 heures à 165°C (réversion).

L'étude des résultats du tableau 4 montre clairement que toutes les compositions à base de polysulfure siloxane présentent une réticulation efficace, quel que soit l'accélérateur envisagé ou son taux (compris entre 0,5 et 2,0 pce), avec notamment un rendement de vulcanisation Δ couple supérieur à celui du témoin. La résistance à la réversion est nettement supérieure pour les compositions selon l'invention, comme illustré par des pertes ΔR_{60} et ΔR_{120} nettement inférieures quel que soit le type d'accélérateur utilisé.

C) Essai 3

Cet essai a été conduit sur un mélangeur de plus grande taille, comparé aux essais précédents, pour permettre une caractérisation des compositions de caoutchouc à l'état cru comme à l'état cuit, à l'optimum de cuisson à 150°C et après une cuisson prolongée (2 heures à 150°C).

Il confirme la stabilité thermique améliorée des compositions selon l'invention, en s'appuyant sur d'autres propriétés (évolution des modules).

On compare pour cela deux compositions de caoutchouc similaires à celles de l'essai 1 précédent, identiques à l'agent de réticulation près:

- composition C-9 (témoin) : soufre (1 pce);
- composition C-10 (invention) : produit D (7,5 pce).

Les tableaux 5 et 6 donnent la formulation des deux compositions, leurs propriétés avant cuisson et après cuisson à 150°C. La stabilité thermique des compositions est caractérisée par l'évolution des modules ΔMA_{100} et ΔMA_{300} .

On constate que la composition selon l'invention C-10, comparée à la composition C-9, non seulement ne présente aucune pénalisation des propriétés à l'état cru, mais révèle au contraire une plasticité Mooney nettement réduite, synonyme d'une aptitude à la mise en œuvre à l'état cru qui est améliorée. Les temps de grillage T5 sont identiques entre les deux compositions.

Après cuisson à 150°C (à l'optimum de cuisson), on observe de manière inattendue pour la composition conforme à l'invention :

- des valeurs de modules sous forte déformation MA100, MA300 et de rapport MA300/MA100 augmentées, indicatrices d'un renforcement de haute qualité;
- des propriétés à la rupture équivalentes;
- des propriétés d'hystérèse améliorées, comme illustré par des valeurs significativement plus basses de ΔG^* et de $\tan(\delta)_{\max}$, favorables à la résistance au roulement;
- enfin, une évolution des paramètres $\Delta MA100$ et $\Delta MA300$ qui confirme la très bonne stabilité thermique des compositions selon l'invention, comparée à celle de la composition témoin réticulée de manière conventionnelle à l'aide de soufre.

D) Essai 4

Dans ce nouvel essai, on prépare quatre compositions à base de NR et BR, identiques à la nature du système de réticulation près (soufre ou polysulfure siloxane, taux d'accélérateur).

Les tableaux 7 et 8 donnent la formulation de ces compositions, leurs propriétés rhéométriques, l'évolution du couple rhéométrique et des modules après 2 heures à 150°C (réversion). Les compositions C-11 et C-13 sont des compositions témoin (soufre plus accélérateur sulfénamide), les compositions C-12 et C-14 sont celles incorporant le polysulfure siloxane, donc conformes à l'invention.

L'étude des résultats du tableau 8 montre une nouvelle fois, dans le cas d'une matrice élastomérique différente, que les compositions selon l'invention présentent une réticulation efficace, quel que soit le taux d'accélérateur (taux préférentiel compris entre 0,5 et 2,0 pce), avec en outre une stabilité thermique qui est nettement supérieure, illustrée tant par des pertes ΔR_{60} et ΔR_{120} que par des évolutions de modules $\Delta MA100$ et $\Delta MA300$ qui sont nettement inférieures, quel que soit le taux d'accélérateur utilisé.

E) Essai 5

Dans ce dernier essai, on prépare enfin quatre nouvelles compositions, à base de NR et de silice à titre de charge inorganique renforçante, ces quatre compositions étant identiques au système de réticulation près.

Les tableaux 9 et 10 donnent la formulation de ces compositions, leurs propriétés rhéométriques, l'évolution du couple rhéométrique et des modules après 2 heures à 150°C (réversion). Les compositions C-15 et C-17 sont les compositions témoin (soufre plus

accélérateur sulfénamide), les compositions C-16 et C-17 sont celles incorporant le polysulfure siloxane, donc conformes à l'invention.

5 L'étude des résultats du tableau 10 montre une nouvelle fois clairement, dans le cas d'un charge renforçante différente, que les compositions selon l'invention présentent une très bonne aptitude à la réticulation, quel que soit le taux d'accélérateur (taux préférentiel compris entre 1,0 et 2,0 pce), avec de plus une stabilité thermique améliorée, illustrée tant par des pertes ΔR_{60} et ΔR_{120} que par les évolutions de modules ΔMA_{100} et ΔMA_{300} , nettement inférieures quel que soit le taux d'accélérateur utilisé.

10 Ainsi, en résumé, grâce à l'incorporation dans les compositions de caoutchouc de l'invention d'un polysulfure disiloxane à titre d'agent de réticulation, en lieu et place du soufre conventionnel, il est possible de combiner une réticulation efficace et une stabilité thermique (résistance à la réversion) améliorée.

15 L'invention trouve des applications particulièrement avantageuses dans les compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication d'articles finis ou produits semi-finis destinés à tout système de liaison au sol des véhicules automobiles, tels que pneumatiques, appuis internes de sécurité pour pneumatiques, roues, ressorts en caoutchouc, articulations élastomériques, autres
20 éléments de suspension et anti-vibratoire.

Tableau 1

| Composition N° : | C-1 | C-2 | C-3 |
|---------------------|-----|-----|-----|
| NR (1) | 100 | 100 | 100 |
| noir de carbone (2) | 50 | 50 | 50 |
| ZnO (3) | 4 | 4 | 4 |
| acide stéarique (4) | 2 | 2 | 2 |
| antioxydant (5) | 2 | 2 | 2 |
| soufre (6) | 1 | - | - |
| produit D (7) | - | 3.7 | 7.5 |
| accélérateur (8) | 1 | 1 | 1 |

- (1) caoutchouc naturel ;
 (2) N375 (société Cabot) ;
 (3) oxyde de zinc (grade industriel - société Umicore) ;
 (4) stéarine ("Pristerene 4931") de la société Uniqema ;
 (5) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine
 ("Santoflex 13" de la société Flexsys) ;
 (6) soufre (soufre synthétique de la société Solvay) ;
 (7) polysulfure siloxane de formule (II-1) synthétise selon paragraphe III-1-A;
 (8) N-cyclohexyl-2-benzothiazyle-sulfénamide
 ("Santocure CBS" de la société Flexsys).

Tableau 2

| Composition N° : | C-1 | C-2 | C-3 |
|--|------|------|------|
| <u>Propriétés rhéométriques (165°C):</u> | | | |
| C _{min} (dN.m) | 1.03 | 0.93 | 0.77 |
| C _{max} (dN.m) | 7.07 | 5.65 | 6.91 |
| ΔCouple (dN.m) | 6.04 | 4.72 | 6.14 |
| t _i (min) | 0 | 1.5 | 1.5 |
| <u>Réversion (2 heures à 165°C)</u> | | | |
| ΔR ₆₀ (%) | - 23 | - 4 | - 12 |
| ΔR ₁₂₀ (%) | - 25 | - 5 | - 13 |

Tableau 3

| Composition N° : | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| NR (1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| noir de carbone (2) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ZnO (3) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| acide stéarique (4) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| antioxydant (5) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| soufre (6) | 1 | - | - | - | - |
| produit D (7) | - | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| accélérateur CBS (8) | 1 | 1 | - | - | - |
| accélérateur TBBS (9) | - | - | 0.9 | - | - |
| accélérateur TBSI (10) | - | - | - | 1.5 | - |
| accélérateur MBTS (11) | - | - | - | - | 1.3 |

(1) à (8) idem tableau 1;

(9) N-terbutyl-2-benzothiazyle-sulfénamide ("Santocure TBBS" de Flexsys) ;

(10) N-terbutyl-2-benzothiazyle-sulfénimide ("Santocure TBSI" de Flexsys);

(11) Disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle ("Perkacit MBTS" Flexsys).

Tableau 4

| Composition N° : | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | C-8 |
|--|------|------|------|------|------|
| <i>Propriétés rhéométriques (165°C):</i> | | | | | |
| C_{\min} (dN.m) | 0.97 | 0.80 | 0.84 | 0.76 | 0.84 |
| C_{\max} (dN.m) | 6.85 | 7.24 | 7.39 | 8.72 | 7.17 |
| Δ Couple (dN.m) | 5.88 | 6.44 | 6.55 | 7.96 | 6.33 |
| t_i (min) | 0 | 1.7 | 1.9 | 2.0 | 0.8 |
| <i>Réversion (2 heures à 165°C)</i> | | | | | |
| ΔR_{60} (%) | - 24 | - 10 | - 7 | - 4 | - 5 |
| ΔR_{120} (%) | - 26 | - 14 | - 10 | - 5 | - 7 |

Tableau 5

| Composition N° : | C-9 | C-10 |
|---------------------|-----|------|
| NR (1) | 100 | 100 |
| noir de carbone (2) | 50 | 50 |
| ZnO (3) | 4 | 4 |
| acide stéarique (4) | 2 | 2 |
| antioxydant (5) | 2 | 2 |
| soufre (6) | 1 | - |
| produit D (7) | - | 7.5 |
| accélérateur (8) | 1 | 1 |

5

(1) à (8) idem tableau 1.

10

Tableau 6

| Composition N° : | C-9 | C-10 |
|--|-------|-------|
| <i><u>Propriétés avant cuisson:</u></i> | | |
| Mooney (UM) | 83 | 62 |
| T5 (min) | 16 | 16 |
| <i><u>Propriétés après cuisson</u></i> | | |
| <i><u>(optimum à 150°C):</u></i> | | |
| MA10 (MPa) | 4.5 | 4.6 |
| MA100 (MPa) | 1.8 | 2.0 |
| MA300 (MPa) | 2.5 | 2.7 |
| MA300/MA100 | 1.35 | 1.38 |
| ΔG^* | 2.74 | 2.43 |
| $\tan(\delta)_{\max}$ | 0.215 | 0.193 |
| contrainte rupture (MPa) | 29.5 | 28.8 |
| allongement rupture (%) | 561 | 546 |
| <i><u>Réversion (2heures à 150°C):</u></i> | | |
| $\Delta MA100$ (%) | - 10 | - 3 |
| $\Delta MA300$ (%) | - 13 | - 4 |

Tableau 7

| Composition N° : | C-11 | C-12 | C-13 | C-14 |
|----------------------|------|------|------|------|
| NR (1) | 80 | 80 | 80 | 80 |
| BR (12) | 20 | 20 | 20 | 50 |
| noir de carbone (2) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ZnO (3) | 3 | 3 | 3 | 30 |
| acide stéarique (4) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| antioxydant (5) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| soufre (6) | 1.5 | - | 1.5 | - |
| produit D (7) | - | 8.5 | - | 8.5 |
| accélérateur CBS (8) | 0.8 | 0.8 | 1.5 | 1.5 |

- (1), (3) à (6), et (8) idem tableau 1;
 (2) N330 (société Cabot);
 (7) polysulfure siloxane de formule (II-1) synthétisé selon III-1-B;
 (12) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 (Tg = -104°C).

Tableau 8

| Composition N° : | C-11 | C-12 | C-13 | C-14 |
|--|------|------|-------|------|
| <i>Propriétés rhéométriques (150°C):</i> | | | | |
| C _{min} (dN.m) | 1.46 | 1.10 | 1.56 | 1.09 |
| C _{max} (dN.m) | 8.39 | 8.26 | 10.45 | 9.41 |
| ΔCouple (dN.m) | 6.93 | 7.16 | 8.84 | 8.32 |
| t _i (min) | 2.6 | 3.0 | 2.6 | 3.0 |
| <i>Réversion (2 heures à 150°C)</i> | | | | |
| ΔR ₆₀ (%) | - 8 | 0 | - 6 | 0 |
| ΔR ₁₂₀ (%) | - 14 | - 3 | - 11 | - 2 |
| ΔMA100 (%) | - 19 | 0 | - 13 | - 2 |
| ΔMA300 (%) | - 21 | - 1 | - 13 | - 1 |

Tableau 9

| Composition N° : | C-15 | C-16 | C-17 | C-18 |
|------------------------|------|------|------|------|
| NR (1) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| silice (13) | 50 | 50 | 50 | 50 |
| noir de carbone (2) | 4 | 4 | 4 | 4 |
| agent de couplage (13) | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ZnO (3) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| acide stéarique (4) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| antioxydant (5) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| soufre (6) | 1.5 | - | 1.5 | - |
| produit D (7) | - | 8.5 | - | 8.5 |
| accélérateur CBS (8) | 1.8 | 1.8 | 1.3 | 1.3 |

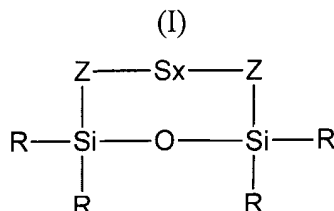
- (1) à (6) et (8) idem tableau 1 ;
 (7) idem tableau 7 ;
 (12) silice type "HD"- "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia ;
 sous forme de micropertes (BET et CTAB environ 150-160 m²/g) ;
 (13) tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle
 (silane "TESPT" - "Si69" de la société Degussa).

Tableau 10

| Composition N° : | C-15 | C-16 | C-17 | C-18 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| <u>Propriétés rhéométriques (150°C):</u> | | | | |
| C _{min} (dN.m) | 1.94 | 1.19 | 1.91 | 1.26 |
| C _{max} (dN.m) | 11.87 | 10.89 | 10.94 | 10.0 |
| ΔCouple (dN.m) | 9.93 | 9.7 | 9.03 | 8.74 |
| t _i (min) | 6.9 | 5.1 | 6.3 | 4.6 |
| <u>Réversion (2 heures à 150°C)</u> | | | | |
| ΔR ₆₀ (%) | - 8 | 0 | - 8 | 0 |
| ΔR ₁₂₀ (%) | - 16 | - 7 | - 16 | - 7 |
| ΔMA100 (%) | - 15 | - 5 | - 14 | - 4 |
| ΔMA300 (%) | - 14 | - 1 | - 16 | - 2 |
| <u>Propriétés après cuisson</u> <u>(optimum à 150°C):</u> | | | | |
| MA10 (MPa) | 4.4 | 5.2 | 4.1 | 4.8 |
| MA100 (MPa) | 1.9 | 2.0 | 1.5 | 1.7 |
| MA300 (MPa) | 1.9 | 2.0 | 1.5 | 1.6 |
| MA300/MA100 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| ΔG* | 1.45 | 1.43 | 1.70 | 1.59 |
| tan(δ) _{max} | 0.144 | 0.152 | 0.167 | 0.164 |
| contrainte rupture (MPa) | 30.7 | 28.8 | 29.3 | 29.9 |
| allongement rupture (%) | 642 | 617 | 616 | 670 |

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc, utilisable pour la fabrication de pneumatiques, à base d'au moins un élastomère diénique, une charge renforçante et un polysulfure siloxane répondant à la formule générale (I) :



dans laquelle :

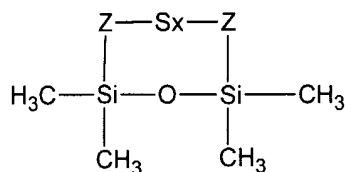
- le nombre x, entier ou fractionnaire, est égal ou supérieur à 2 ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;
- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

2. Composition selon la revendication 1, les radicaux R étant choisis parmi les alkyles en C₁-C₆, les cycloalkyles en C₅-C₈ et le radical phényle ; les groupements Z étant choisis parmi les alkylènes en C₁-C₁₈ et les arylènes en C₆-C₁₂.

3. Composition selon la revendication 2, les radicaux R étant choisis parmi les alkyles en C₁-C₆ et les groupements Z parmi les alkylènes en C₁-C₁₀.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle les radicaux R sont des alkyles en C₁-C₃, les groupements Z des alkylènes en C₁-C₄, de préférence des alkylènes en C₂-C₄.

5. Composition selon la revendication 4, le polysulfure répondant à la formule (II) :



(II)

6. Composition selon la revendication 5, Z représentant le groupe propylène.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, x étant supérieur à 2, de préférence compris entre 3 et 5.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, la charge renforçante étant présente à un taux compris entre 20 et 200 pce, de préférence entre 30 et 150 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, la charge renforçante étant majoritairement une charge inorganique, de préférence de la silice.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, la charge renforçante étant majoritairement une charge organique, de préférence du noir de carbone.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, l'élastomère diénique étant un élastomère isoprénique, de préférence un polyisoprène de synthèse ou du caoutchouc naturel.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, la quantité de polysulfure siloxane étant supérieure à 0,5 pce, de préférence comprise entre 1 et 15 pce.

14. Composition selon la revendication 13, la quantité de polysulfure siloxane étant comprise entre 3 et 12 pce.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un accélérateur primaire de vulcanisation, choisi de préférence dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle, N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide et les mélanges de ces composés.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle se trouve à l'état vulcanisé.

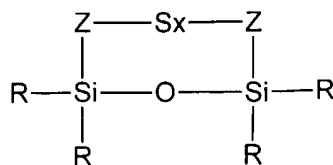
17. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques et présentant une résistance à la réversion améliorée, cette composition étant à base d'un élastomère diénique, d'une charge renforçante et d'un système de réticulation, ledit procédé comportant les étapes suivantes :

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

caractérisé en ce que ledit système de réticulation comporte un polysulfure siloxane répondant à la formule générale (I) :

- 34 -

(I)



dans laquelle :

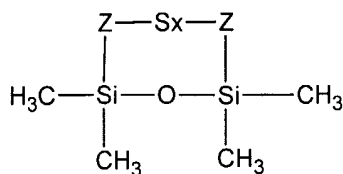
- le nombre x, entier ou fractionnaire, est égal ou supérieur à 2 ;
- les radicaux Z, identiques ou différents, sont des groupes de liaison divalents comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone ;
- les radicaux R, identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone.

10 **18.** Procédé selon la revendication 17, dans lequel les radicaux R sont choisis parmi les alkyles en C₁-C₆, les cycloalkyles en C₅-C₈ et le radical phényle ; les groupements Z sont choisis parmi les alkylènes en C₁-C₁₈ et les arylènes en C₆-C₁₂.

15 **19.** Procédé selon la revendication 18, dans lequel les radicaux R sont choisis parmi les alkyles en C₁-C₆ et les groupements Z parmi les alkylènes en C₁-C₁₀.

20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel les radicaux R sont des alkyles en C₁-C₃, les groupements Z des alkylènes en C₁-C₄, de préférence des alkylènes en C₂-C₄.

20 **21.** Procédé selon la revendication 20, le polysulfure répondant à la formule (II):



(II)

25 **22.** Procédé selon la revendication 21, Z représentant le groupe propylène.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, x étant supérieur à 2, de préférence compris entre 3 et 5.

30 **24.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

35 **25.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, la charge renforçante étant présente à un taux compris entre 20 et 200 pce, de préférence entre 30 et 150 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

- 35 -

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 25, la charge renforçante étant majoritairement une charge inorganique, de préférence de la silice.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, la charge renforçante étant majoritairement une charge organique, de préférence du noir de carbone.

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, l'élastomère diénique étant un élastomère isoprénique, de préférence un polyisoprène de synthèse ou du caoutchouc naturel.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28, la quantité de polysulfure siloxane étant supérieure à 0,5 pce, de préférence comprise entre 1 et 15 pce.

30. Procédé selon la revendication 29, la quantité de polysulfure siloxane étant comprise entre 3 et 12 pce.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 30, le système de réticulation comportant en outre un accélérateur primaire de vulcanisation, de préférence choisi dans le groupe constitué par disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle, N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide, N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide et les mélanges de ces composés.

32. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile.

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que l'article fini est un pneumatique.

34. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que les produits semi-finis destinés aux pneumatiques sont choisis dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommes intérieures étanches pour pneumatique sans chambre.

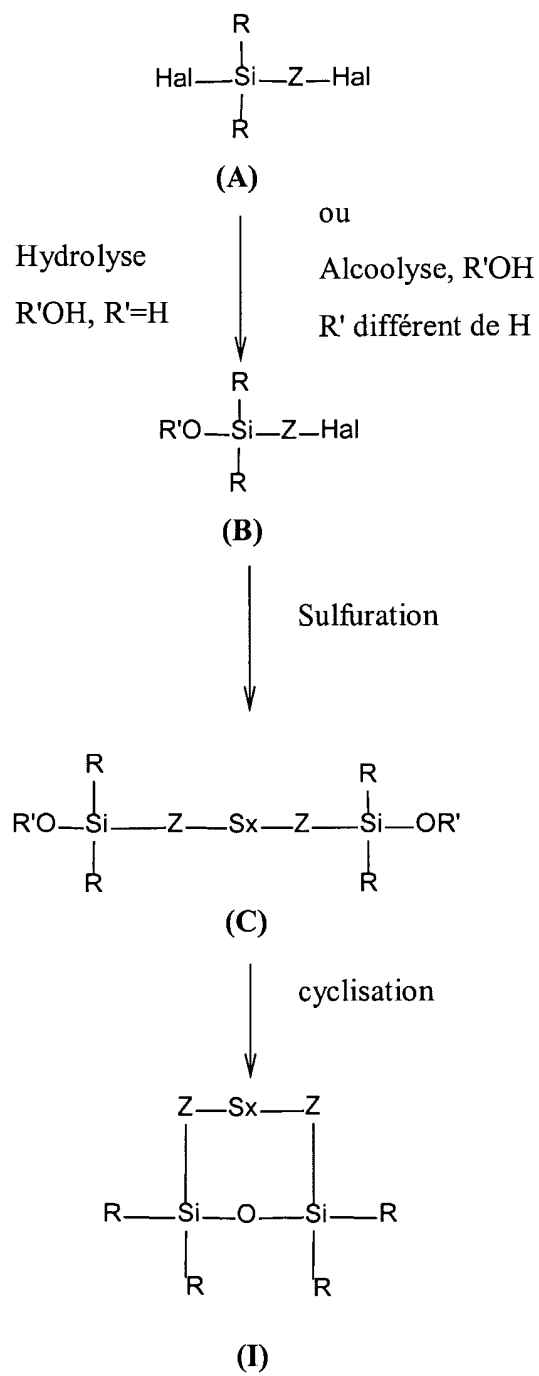
35. Article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, comportant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

36. Article fini selon la revendication 35, consistant en un pneumatique.

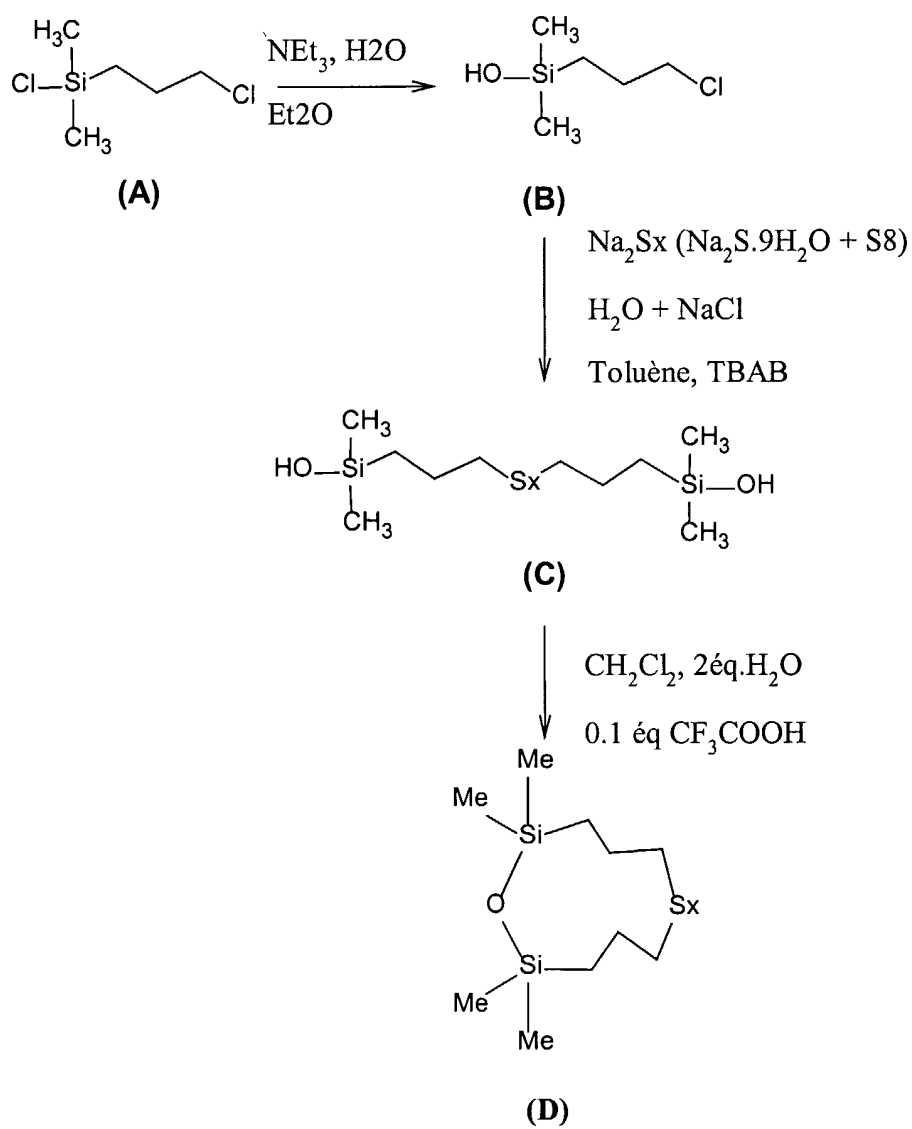
37. Produit semi-fini selon la revendication 35, consistant en un produit semi-fini pour pneumatique.

38. Produit semi-fini selon la revendication 37, choisi dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches de ces bandes de roulement, les nappes sommet, les flancs, les nappes carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommes intérieures étanches pour pneu sans chambre.

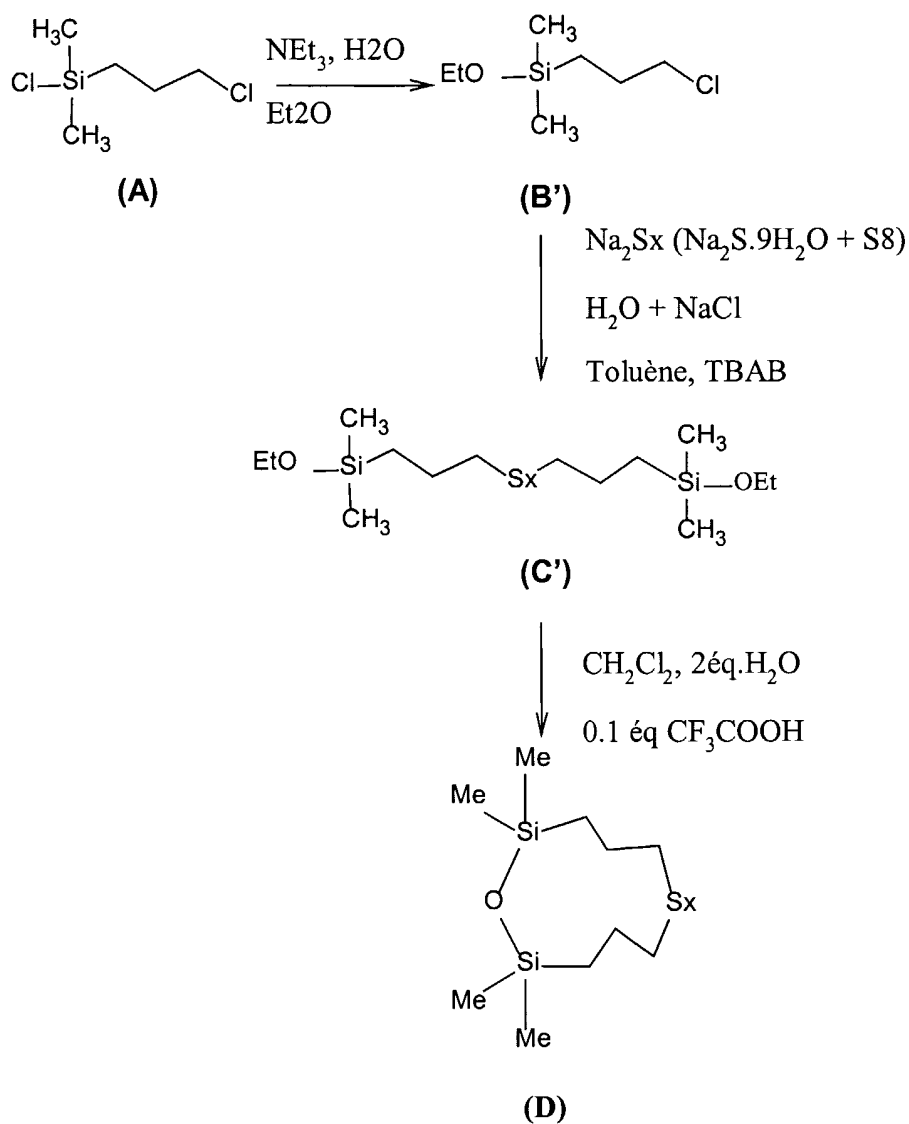
1/4

Fig. 1

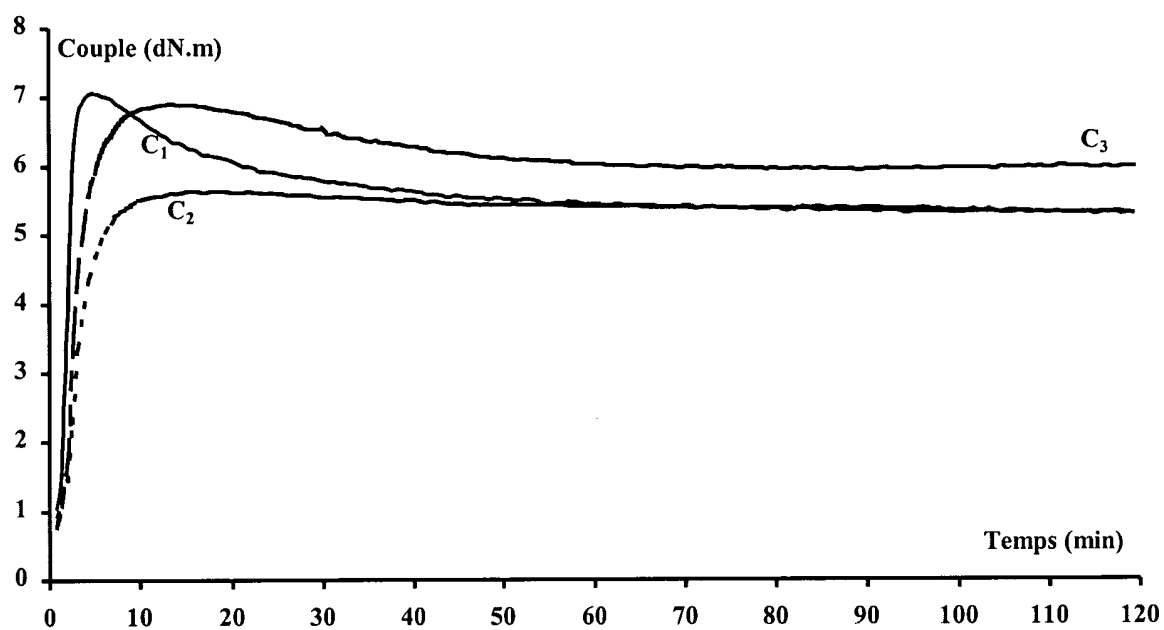
2/4

Fig. 2

3/4

Fig. 3

4/4

Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/Er 03/03906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/549 C08F36/04 B60C1/00

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)
IPC 7 C08K C08F B60C C07F

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | US 2001/031803 A1 (CORVASCE FILOMENO GENNARO ET AL) 18 October 2001 (2001-10-18) page 2, paragraph 31 - page 3, paragraph 43 page 4, paragraph 48 - paragraph 49 page 4, paragraph 57 page 5, paragraph 75 - paragraph 78 examples 1,2 claims 1,2,67,102,134 --- | 1-38 |
| Y | US 4 577 004 A (EMURA NORIAKI ET AL) 18 March 1986 (1986-03-18) column 1, line 47 - line 51 column 3, line 47 - line 65 column 5, line 1 - line 11 column 6, line 52 - line 61 claims 1-13 --- -/-- | 1-38 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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 document 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

10 September 2003

Date of mailing of the international search report

17/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|---------------|
| Internatic | pplication No |
| PCT/Er U3/03906 | |

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 049 (C-096), 31 March 1982 (1982-03-31) & JP 56 164181 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 17 December 1981 (1981-12-17) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p> | 1-38 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/03906

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2001031803 | A1 | 18-10-2001 | US 6273163 B1 | 14-08-2001 |
| US 4577004 | A | 18-03-1986 | JP 1728150 C | 19-01-1993 |
| | | | JP 4014681 B | 13-03-1992 |
| | | | JP 60127308 A | 08-07-1985 |
| | | | DE 3465316 D1 | 17-09-1987 |
| | | | DE 146131 T1 | 22-05-1986 |
| | | | EP 0146131 A2 | 26-06-1985 |
| JP 56164181 | A | 17-12-1981 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/EP 03/03906

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K5/549 C08F36/04 B60C1/00

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)
CIB 7 C08K C08F B60C C07F

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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| Y | US 2001/031803 A1 (CORVASCE FILOMENO GENNARO ET AL) 18 octobre 2001 (2001-10-18) page 2, alinéa 31 - page 3, alinéa 43 page 4, alinéa 48 - alinéa 49 page 4, alinéa 57 page 5, alinéa 75 - alinéa 78 exemples 1,2 revendications 1,2,67,102,134 ---- | 1-38 |
| Y | US 4 577 004 A (EMURA NORIAKI ET AL) 18 mars 1986 (1986-03-18) colonne 1, ligne 47 - ligne 51 colonne 3, ligne 47 - ligne 65 colonne 5, ligne 1 - ligne 11 colonne 6, ligne 52 - ligne 61 revendications 1-13 ----- -/-- | 1-38 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/09/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/Er 03/03906

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 049 (C-096), 31 mars 1982 (1982-03-31) & JP 56 164181 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 17 décembre 1981 (1981-12-17) abrégé</p> <p>-----</p> | 1-38 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux n°s de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 03/03906

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2001031803 | A1 | 18-10-2001 | US 6273163 B1 | 14-08-2001 |
| US 4577004 | A | 18-03-1986 | JP 1728150 C | 19-01-1993 |
| | | | JP 4014681 B | 13-03-1992 |
| | | | JP 60127308 A | 08-07-1985 |
| | | | DE 3465316 D1 | 17-09-1987 |
| | | | DE 146131 T1 | 22-05-1986 |
| | | | EP 0146131 A2 | 26-06-1985 |
| JP 56164181 | A | 17-12-1981 | AUCUN | |