

(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
28 mars 2024 (28.03.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/062201 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08L 23/16 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2023/051448

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

(22) Date de dépôt international :

21 septembre 2023 (21.09.2023)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2209542 21 septembre 2022 (21.09.2022) FR

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

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue d'Es-
tienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(72) Inventeurs : DEFRANCISCI, Alfredo ; ARKEMA
FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS42063, 69491
PIERRE-BENITE CEDEX (FR). DISSON, Jean-Pierre ;
ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS
42063, 69491 PIERRE-BENITE Cedex (FR). PALYS,
Leonard ; Arkema Inc., 900 First Avenue - P.O. Box 61536,
KING OF PRUSSIA, Pennsylvania 19406-0936 (US).

(74) Mandataire : GORINTIN, Sarah ; ARKEMA FRANCE,
420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING AT LEAST ONE DIALKYL OR PEROXYKETAL PEROXIDE AND AT LEAST ONE UNSATURATED ORGANIC PEROXIDE

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT AU MOINS UN PEROXYDE DE DIALKYLE OU DE PEROXYCÉTAL ET AU MOINS UN PEROXYDE ORGANIQUE INSATURÉ

(57) Abstract: The present invention relates to a composition comprising at least one organic peroxide selected from the group consisting of dialkyl peroxides, peroxyketals or a mixture thereof and at least one unsaturated organic peroxide. The invention also relates to the use of such a composition for preventing the scorching of at least one crosslinkable composition. The present invention also relates to a method for crosslinking at least one crosslinkable composition comprising at least one crosslinkable polymer. The invention further relates to an article, in particular a moulded article or an extruded article, which can be obtained from the crosslinking method.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition comprenant au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et un mélange de ceux-ci et au moins un peroxyde organique insaturé. L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour empêcher le grillage d'au moins une composition réticulable. La présente invention concerne également un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable. En outre, l'invention vise à fournir un article, notamment un article moulé ou un article extrudé, pouvant être obtenu à partir dudit procédé de réticulation.



WO 2024/062201 A1

Composition comprenant au moins un peroxyde de dialkyle ou de peroxycéta1 et au moins un peroxyde organique insaturé

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne une composition comprenant au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycéta1s et un mélange de ceux-ci et au moins un peroxyde organique insaturé.

[0002] L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour empêcher le grillage d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, encore plus préféra1ement dans le groupe constitué par les polymères élastomères.

[0003] L'invention concerne en outre un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, en présence de ladite composition.

[0004] En outre, l'invention vise à fournir un article, notamment un article moulé ou un article extrudé, pouvant être obtenu à partir du procédé détaillé ci-après.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

[0006] Les polymères et copolymères, à savoir les polymères thermoplastiques, les élastomères et leurs mélanges, réticulés avec des peroxydes organiques et/ou des composés azoïques présentent généralement de meilleures propriétés mécaniques et physiques que les polymères non réticulés ou les polymères réticulés par durcissement au soufre. Ces propriétés peuvent inclure, par exemple, une résistance élevée au vieillissement thermique, un faible pourcentage de déformation rémanente après compression, une diminution de la coloration du métal et une production facile de produits colorés avec une stabilité de couleur améliorée.

[0007] Cependant, la réticulation prématurée, également appelée grillage, qui se produit pendant la phase préparatoire représente un problème majeur dans la mise en œuvre des peroxydes organiques et des composés azoïques dans les

applications de réticulation (également appelée durcissement) des matériaux élastomères et/ou thermoplastiques.

[0008] La phase préparatoire consiste généralement à mélanger ou à composer les constituants et éventuellement à les extruder à des températures souvent élevées. Les conditions opératoires de cette phase préparatoire conduisent très souvent à la décomposition partielle du peroxyde ou de l'initiateur azoïque, induisant ainsi la réaction de réticulation prématurée avec la formation de particules de gel dans la masse du mélange polymérique. La présence de ces particules de gel est responsable de la transmission de défauts, tels que l'inhomogénéité et la rugosité de surface, sur le produit final.

[0009] En conséquence, le grillage peut réduire les propriétés plastiques du matériau polymère visé, de sorte qu'il ne peut plus être transformé, ce qui peut entraîner la perte de tout le lot. En outre, un grillage excessif peut conduire dans certains cas à l'arrêt complet de l'opération d'extrusion.

[0010] Plusieurs tentatives ont été développées afin de freiner la tendance au grillage. Par exemple, l'ajout d'un initiateur de radicaux libres dont la durée de la demi-vie est longue, a déjà été proposé. Cependant, les inconvénients qui découlent de cette mise en œuvre sont la faible productivité due à un long durcissement et les coûts énergétiques élevés.

[0011] Par ailleurs, d'autres tentatives s'articulent autour de l'utilisation de divers additifs comme inhibiteurs de grillage pendant la réticulation des compositions polymères, tels que les hydroperoxydes organiques, les monomères vinyliques, les nitrites, les amines aromatiques, les composés phénoliques, les composés mercaptothiazole, les sulfures, les hydroquinones et les composés dialkyl dithio-carbamate.

[0012] Bien que ces additifs soient utilisés pour prolonger le temps de résistance au grillage, ils n'en demeurent pas moins qu'ils entravent le temps de durcissement et/ou la densité de réticulation finale et entraînent ainsi une diminution de la productivité et/ou des propriétés du produit final.

[0013] En effet, la densité de réticulation correspond à une indication des propriétés, notamment mécaniques, du produit final. Ainsi, une diminution de la densité de réticulation est souvent un gage de l'atténuation des propriétés mécaniques du produit final.

[0014] En conséquence, il existe un réel besoin de fournir des compositions qui soient capables d'allonger le temps de résistance au grillage lors de la réticulation d'une composition polymérique, notamment thermoplastique et/ou élastomère, sans induire un effet néfaste sur le temps de durcissement et/ou la densité de réticulation finale.

[0015] En d'autres termes, l'un des buts de la présente invention est de fournir des compositions qui sont capables de réticuler (ou de durcir) efficacement des compositions polymères et de conférer en même temps de bonnes propriétés, en termes de propriétés physiques et/ou mécaniques, au produit visé.

[0016] En particulier, l'un des buts de la présente invention est de retarder le grillage pendant la réticulation des compositions polymères sans induire une perte significative de l'efficacité de la réticulation.

[0017] DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0018] La présente invention résulte notamment de la découverte inattendue, par les inventeurs, que le mélange de deux classes de peroxydes organiques dans un rapport spécifique est capable de surmonter les inconvénients susmentionnés.

[0019] La présente invention concerne donc une composition comprenant :

- a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydétals et leurs mélanges,
 - b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
 - c) au moins un nitroxyde,
- dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04.

[0020] La composition de la présente invention permet de retarder le grillage lors de la réticulation de compositions polymériques, notamment thermoplastiques et/ou élastomères, sans entraver le temps de durcissement et/ou la densité de réticulation.

[0021] En d'autres termes, la composition selon la présente invention permet d'étendre la résistance au grillage d'une composition polymérique pendant la réticulation et d'assurer la durabilité du temps de durcissement et/ou de la densité de réticulation.

[0022] En conséquence, la composition de la présente invention peut être utilisée efficacement pour réticuler une composition polymérique tout en conférant de bonnes propriétés, notamment de bonnes propriétés physiques et/ou mécaniques, au produit visé avec une productivité satisfaisante.

[0023] En particulier, la composition de la présente invention confère des propriétés mécaniques améliorées au produit final, et plus particulièrement une résistance accrue au vieillissement.

[0024] L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication de la composition précitée comprenant le mélange de :

a) l'au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et leurs mélanges, et

b) l'au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),

c) optionnellement au moins un nitroxyde,

dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04.

[0025] La présente invention concerne également un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, comprenant :

i) le mélange éventuellement de ladite composition réticulable en présence d'une composition comprenant :

a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et leurs mélanges,

b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),

dans lequel le rapport pondéral entre ledit peroxyde organique (b) et ledit peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04, de préférence entre 0,005 et 0,03, plus préférablement entre 0,01 et 0,025 ;

ii) le durcissement du mélange obtenu.

[0026] Le procédé de la présente invention permet de retarder le grillage de ladite composition réticulable sans entraver de manière significative la densité de réticulation. En d'autres termes, il a été observé que la densité de réticulation ne s'effondre pas au cours du procédé précité.

[0027] Le procédé selon l'invention peut permettre de fabriquer un article présentant de bonnes propriétés, notamment de bonnes propriétés physiques et/ou mécaniques, tout en assurant une productivité satisfaisante.

[0028] Ainsi, un autre aspect de la présente invention vise un article, notamment un article moulé ou un article extrudé, susceptible d'être obtenu à partir du procédé détaillé précédemment.

[0029] Un autre objet de l'invention vise l'utilisation de la composition précitée pour durcir au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, de préférence les polymères élastomères.

[0030] Avantagusement, l'utilisation de la composition permet de limiter les risques de grillage d'une composition réticulable et permet de contrôler son durcissement.

[0031] De préférence, la composition précitée est utilisée pour éviter le grillage d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable tel que défini précédemment.

[0032] D'autres objets et caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0033] Dans le texte qui suit, et sauf indication contraire, les limites d'un intervalle de valeurs sont incluses dans cet intervalle, notamment dans les expressions « entre » et « allant de...à... ».

[0034] En outre, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un/une ou plusieurs ».

[0035] Dans le texte ci-après, les termes « peroxyacétal » et « acétal » sont équivalents.

[0036] En outre, le terme « polymère » englobe les « homopolymères » et les « copolymères », le terme « copolymères » désignant un polymère composé d'au moins deux monomères différents sous forme polymérisée. Par exemple, un copolymère selon la présente divulgation peut être un polymère comprenant deux monomères différents, un terpolymère est un polymère comprenant trois monomères différents ou plus.

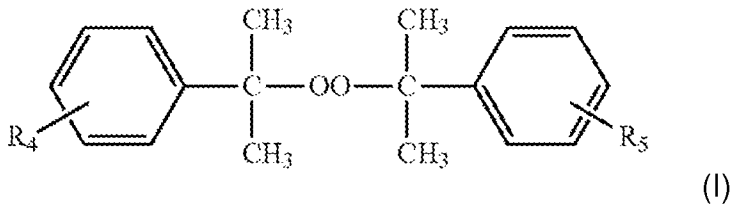
[0037] Composition

[0038] Comme détaillé précédemment, la composition de la présente invention contient notamment au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialcyle, les peroxyacétals et leurs mélanges.

[0039] Les peroxydes de dialcyle peuvent être choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de di-t-butyle ; le peroxyde de t-butyl-cumyl ; le 2,5-di(cumylperoxy)-2,5-diméthyl hexane ; le 4-méthyl-4-(t-butylperoxy)-2-pentanol ; le 4-méthyl-4-(t-amylperoxy)-2-pentanol ; le 4-méthyl-4-(cumylperoxy)-2-pentanol ; le 4-méthyl-4-(t-butylperoxy)-2-pentanone ; le 4-méthyl-4-(t-amylperoxy)-2-pentanone ; le 4-méthyl-4-(cumylperoxy)-2-pentanone ; le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane ; le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexane ; le 2,5-diméthyl-2-t-butylperoxy-5-hydroperoxyhexane ; le 2,5-diméthyl-2-cumylperoxy-5-hydroperoxy hexane ; le 2,5-diméthyl-2-t-amylperoxy-5-hydroperoxyhexane ; le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène ; le 1,3,5-tris(t-butylperoxyisopropyl)benzène ; le 1,3,5-tris(t-amylperoxyisopropyl)benzène ; le 1,3,5-tris(cumylperoxyisopropyl)benzène ; le di[1,3-diméthyl-3-(t-butylperoxy)butyl]carbonate ; le di[1,3-diméthyl-3-(t-amylperoxy)butyl]carbonate ; le di[1,3-diméthyl-3-(cumylperoxy)butyl]carbonate ; le peroxyde de di-t-amyle ; le peroxyde de dicumyle ; le peroxyde de t-butylperoxy-méta-isopropényl-cumyle ; le peroxyde de t-amyl-cumyl ; le peroxyde de t-butyl-isopropényl-cumyle ; le 2,4,6-

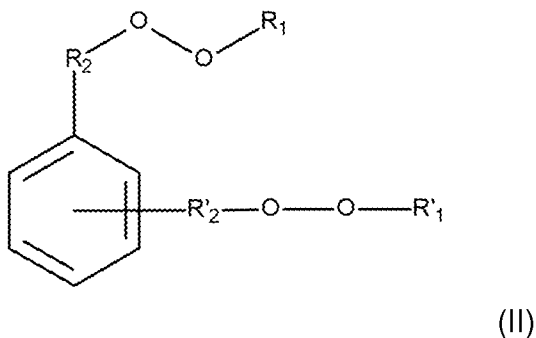
tri(t-butylperoxy)-s-triazine ; le 1,3,5-tri[1-(t-butylperoxy)-1-méthyléthyl]benzène ; le 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)-isopropyl]benzène ; le 1,3-diméthyl-3-(t-butylperoxy)butanol ; le 1,3-diméthyl-3-(t-amylperoxy)butanol et leurs mélanges.

[0040] D'autres peroxydes de dialkyle qui peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec les autres initiateurs de radicaux libres envisagés par la présente divulgation sont ceux choisis dans le groupe représenté par la formule (I) suivante :



dans laquelle R₄ et R₅ peuvent être indépendamment en position méta ou para et sont identiques ou différents et sont choisis parmi l'hydrogène ou les alkyles à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 6 atomes de carbone. Le peroxyde de dicumyle et le peroxyde d'isopropylcumyle sont illustratifs.

[0041] De préférence, les peroxydes de dialkyle sont choisis parmi les composés ayant la formule suivante (II) :



dans laquelle :

- R₁ et R'₁, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, en C₃-C₁₀,
- R₂ et R'₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, en C₃-C₁₀.

[0042] Plus préférablement, selon la formule (II) :

- R₁ et R'₁ sont identiques et représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, notamment ramifié, en C₃-C₁₀, et
- R₂ et R'₂ sont identiques et représentent un radical alkyle en C₃-C₁₀, linéaire ou ramifié, de préférence ramifié.

[0043] De manière encore plus préférée, selon la formule (II) :

- R₁ et R'₁ représentent un radical alkyle ramifié en C₃-C₁₀, notamment un radical alkyle ramifié en C₃-C₆,
- R₂ et R'₂ sont identiques et représentent un radical alkyle ramifié en C₃-C₁₀, notamment un radical alkyle ramifié en C₃-C₆.

[0044] De préférence, le groupe R'₂-O-O-R'₁ peut être en position méta ou para sur le noyau benzénique défini dans la formule (II).

[0045] Les peroxydes de dialkyle correspondant à la formule (II) sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, et leur mélange.

[0046] Les peroxydes de dialkyle sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, les peroxydes de dialkyle représentés par la formule (I), les peroxydes de dialkyle représentés par la formule (II) et leurs mélanges.

[0047] Les peroxydes de dialkyle sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le peroxyde de dicumyle, le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène et leurs mélanges.

[0048] Les peroxydes de dialkyle sont encore plus préférablement choisis dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène et leur mélange.

[0049] Les peroxydés peuvent être choisis dans le groupe constitué par le 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ; le 1,1-di(t-butylperoxy)cyclohexane ; le n-butyl 4,4-di(t-amylperoxy)valérate ; l'éthyl 3,3-di(t-butylperoxy)butyrate ; 2,2-Di(t-amylperoxy)propane ; le 3,6,6,9,9-pentaméthyl-3-éthoxycabonylméthyl-1,2,4,5-tétraoxacyclononane ; le n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valérate ; l'éthyl-3,3-di(t-amylperoxy)butyrate et leurs mélanges.

[0050] Les peroxycétales sont de préférence choisis dans le groupe constitué par le n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valérate, le 1,1-di(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane et leurs mélanges.

[0051] De préférence, le percétal est le n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valérate.

[0052] Le peroxyde organique (a) est de préférence choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialcyle tels que définis précédemment, notamment ceux choisis dans le groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, les peroxydes de dialcyle représentés par la formule (I), les peroxydes de dialcyle représentés par la formule (II) et leurs mélanges.

[0053] Le peroxyde organique (a) est de préférence choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialcyle, en particulier ceux choisis dans le groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le peroxyde de dicumyle, le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, et leurs mélanges, plus préférablement ceux choisis dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène et leur mélange.

[0054] La composition selon la présente invention contient en outre au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée.

[0055] De préférence, le peroxyde organique (b) comprend dans sa structure au moins une chaîne latérale comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, plus préférablement une insaturation éthylénique.

[0056] De préférence, la chaîne latérale est un groupement hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié.

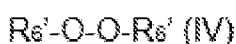
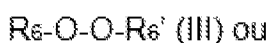
[0057] La chaîne latérale peut être un fragment hydrocarboné insaturé linéaire ou ramifié en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, contenant une ou plusieurs doubles ou triples liaisons, de préférence au moins une double liaison.

[0058] De préférence, la chaîne latérale est un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, contenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, de préférence une insaturation éthylénique.

[0059] Plus préférablement, la chaîne latérale est un groupe éthylène.

[0060] En d'autres termes, le peroxyde organique (b) peut comprendre dans sa structure un squelette substitué par au moins un fragment hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, linéaire ou ramifié, contenant au moins une double liaison, de préférence un groupe alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄.

[0061] Le peroxyde organique (b) peut être choisi parmi les composés ayant la formule suivante (III) ou (IV) :



Dans laquelle :

- R₆ représente un groupe alkyle en C₃-C₁₀ linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, de préférence un groupe alkyle en C₃-C₆ ;
- R'₆ représente un groupe alkyle en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié :
 - substitué par au moins un noyau aromatique, notamment au moins un noyau benzénique, substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un groupement hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, de préférence en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ou
 - substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un fragment hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, contenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques,

de préférence, R'₆ représente un groupe alkyle en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, substitué par au moins un noyau aromatique, notamment au moins un noyau benzénique, substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un groupement hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques.

[0062] De préférence, R₆ représente un groupe alkyle ramifié en C₃-C₁₀, encore plus préférablement un groupe alkyle ramifié en C₃-C₇, encore plus préférablement un groupe en C₄, encore plus préférablement un groupe tert-butyle.

- [0063] De préférence, le groupe alkyle de R₆' est un groupe C₃-C₅ linéaire ou ramifié, encore plus préférablement un groupe C₃ linéaire ou ramifié.
- [0064] De préférence, la chaîne latérale de R₆' est un groupe isopropényle, vinyle ou allyle, plus préférablement un groupe isopropényle.
- [0065] Le noyau aromatique de R₆' peut être un noyau en C₆-C₁₂, de préférence un noyau benzénique.
- [0066] Le peroxyde organique (b) est de préférence le 1 - (2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropénylbenzène.
- [0067] Le rapport pondéral entre le peroxyde organique (b) et le peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04, de préférence entre 0,005 et 0,3, encore plus préférablement entre 0,01 et 0,025.
- [0068] La composition selon la présente invention comprend en outre au moins un nitroxyde.
- [0069] Le nitroxyde peut être choisi dans le groupe constitué par le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy, le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy, sébacate de bis(1-oxy-1,2,2,6,6-tétraméthyl-piperldin-4-yl), 1-piperldinyloxy-4,4'-(1,10-dioxo-1,10-décanediyl)bis-(oxy))bis(2,2,6,6-tétraméthyl-), 2,2,6,6-tétraméthyl-1-4-hydroxy-pipéridine-1-oxylmonophosphate, 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthylpirrolidinyloxy et leurs mélanges.
- [0070] Le nitroxyde est de préférence choisi dans le groupe constitué par le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (généralement commercialisé sous le nom de TEMPO), le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy (généralement commercialisé sous le nom de 4-hydroxy-TEMPO), 1-piperldinyloxy-4,4'-(1,10-dioxo-1,10-décanediyl)bis-(oxy))bis(2,2,6,6-tétraméthyl-) (communément appelé sébacate de di-TEMPO) et leur mélange.
- [0071] Le nitroxyde est de préférence le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy.
- [0072] Le rapport pondéral entre ledit nitroxyde et ledit peroxyde organique (a) est de préférence compris entre 0,008 et 0,50, plus préférablement entre 0,02 et 0,2 et encore plus préférablement entre 0,03 et 0,12.

[0073] La composition peut comprendre au moins un peroxyde organique choisi dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène et leur mélange et au moins un nitroxyde choisi dans le groupe constitué par le 2, 2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy et leur mélange dans un rapport pondéral compris entre 0,008 et 0,50, plus préférablement entre 0,02 et 0,2 et encore plus préférablement entre 0,03 et 0,12.

[0074] Le poids entre ledit nitroxyde et ledit peroxyde organique (b) varie de préférence de 0,05 à 50, plus préférablement de 0,15 à 16 et encore plus préférablement de 0,5 à 6.

[0075] La composition peut comprendre du 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropénylbenzène et au moins un nitroxyde choisi dans le groupe constitué par le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy et leur mélange dans un rapport pondéral allant de 0,05 à 50, plus préférablement de 0,15 à 16 et encore plus préférablement de 0,5 à 6.

[0076] La composition peut contenir en outre au moins un promoteur de réticulation, notamment choisi dans le groupe constitué par les composés contenant au moins une double liaison qui peuvent être bifonctionnels ou polyfonctionnels, comme par exemple les monomères vinyliques bifonctionnels, les monomères allyliques bifonctionnels, les monomères vinyliques polyfonctionnels ou les monomères allyliques polyfonctionnels. Ces composés sont décrits dans la demande internationale WO 02/28946 et permettent d'accélérer la vitesse de réticulation sans impact négatif sur la résistance au grillage ou sur la densité de réticulation.

[0077] La composition selon la présente invention peut en outre comprendre au moins un polymère réticulable, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par les polymères élastomères.

[0078] Les polymères thermoplastiques et/ou élastomères de la présente invention peuvent être définis comme des polymères naturels ou synthétiques qui ont un caractère thermoplastique et/ou élastomère et qui peuvent être réticulés (durcis) sous l'action d'un agent de réticulation. L'action de réticulation et les polymères réticulables sont décrits dans Rubber World, « Elastomer Crosslinking with

Diperoxyketals », Octobre 1983, pages 26-32, et dans Rubber and Plastic News, « Organic Peroxides for Rubber Crosslinking », 29 sept. 1980, pages 46-50. Les polyoléfines qui conviennent à la présente invention sont décrites dans Modern Plastics Encyclopedia 89, pages 63-67, 74-75.

[0079] Le polymère réticulable peut être choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène linéaire basse densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène chloré, les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM), copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, copolymères d'éthylène-propylène, copolymères d'éthylène-butène, copolymères d'éthylène-octène, copolymères d'éthylène-butylacrylate (EBA), copolymères d'éthylène-méthylacrylate (EMA), copolymères d'éthylène-éthylacrylate (EBA), caoutchouc de silicone, caoutchouc naturel (NR), polyisoprène (IR), polybutadiène (BR) copolymères d'acrylonitrile-butadiène (NBR), copolymères de styrène-butadiène (SBR), caoutchouc néoprène (CR), acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène (SBS), le polyéthylène chlorosulfoné, les élastomères fluorés, les copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle et leurs combinaisons.

[0080] Le polymère est de préférence un polymère élastomère, plus préférablement choisi parmi les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

[0081] Le peroxyde organique (a) représente de préférence entre 1,6 à 4,8 parties, et avantageusement entre 2 à 4 parties pour 100 parties en poids du polymère réticulable.

[0082] Le peroxyde organique (b) représente de préférence entre 0,015 à 0,8 partie, et avantageusement entre 0,05 à 0,3 partie pour 100 parties en poids du polymère réticulable.

[0083] La teneur totale du peroxyde organique (a) et du peroxyde organique (b) peut représenter entre 1,62 à 5,6 parties, de préférence entre 2,05 à 4,3 parties pour 100 parties en poids du polymère réticulable.

[0084] Le nitroxyde représente de préférence entre 0,04 à 0,8 partie, et avantageusement entre 0,15 à 0,3 partie pour 100 parties en poids du polymère réticulable.

[0085] De préférence, la composition peut comprendre :

a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, notamment ceux du groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, les peroxydes de dialkyle représentés par la formule (I), les peroxydes de dialkyle représentés par la formule (II) et leurs mélanges,

b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, notamment ceux choisis parmi les composés de formule (III) dans laquelle R'6 représente de préférence un groupe alkyle en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, substitué par au moins un noyau aromatique, notamment au moins un noyau benzénique, substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un groupement hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, plus préférentiellement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, contenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),

c) au moins un nitroxyde,

dans lequel le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04 ;

d) au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères élastomères.

[0086] Selon cet aspect, le rapport pondéral entre le peroxyde organique (b) et le peroxyde organique (a) va de 0,003 à 0,04, de préférence de 0,005 à 0,03, encore plus préférentiellement de 0,01 à 0,025.

[0087] Plus préférentiellement, la composition peut comprendre :

a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le peroxyde de dicumyle, le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, et leurs mélanges, plus préférentiellement encore ceux choisis dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène et leur mélange,

b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, notamment le 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-

isopropénylbenzène, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),

c) au moins un nitroxyde,

dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,040 ;

d) au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères élastomères, plus préférablement encore choisi parmi les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

[0088] Selon cet aspect, le rapport pondéral entre le peroxyde organique (b) et le peroxyde organique (a) va de 0,003 à 0,04, de préférence de 0,005 à 0,03, encore plus préférablement de 0,01 à 0,025.

[0089] Procédé de fabrication de la composition

[0090] Un autre objet de la présente invention vise un procédé de fabrication d'une composition telle que définie précédemment comprenant une étape de mélange :

a) d'au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydétals et leurs mélanges,

b) d'au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),

c) optionnellement au moins un nitroxyde,

dans lequel le rapport pondéral entre ledit peroxyde organique (b) et ledit peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04, de préférence entre 0,005 et 0,03, encore plus préférablement entre 0,01 et 0,025.

[0091] Procédé de réticulation d'une composition réticulable

[0092] Un autre aspect de la présente invention se rapporte à un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, comprenant:

i) optionnellement, une étape de mélange d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable en présence de:

- au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydés et leurs mélanges et
 - au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée ; ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
 - au moins un nitroxyde,
 - dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04,
- ii) une étape de réticulation de la composition obtenue.

[0093] La présente invention se rapporte également à un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, comprenant:

- i) optionnellement, une étape de mélange d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable en présence de:
- au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydés et leurs mélanges et
 - au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée ; ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
 - optionnellement au moins un nitroxyde,
 - dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04,
- ii) une étape de réticulation de la composition obtenue.

[0094] En d'autres termes, la présente invention se rapporte à un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, comprenant:

- i') une étape de réticulation de ladite au moins une composition réticulable en présence de:

- au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydés et leurs mélanges et
- au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée ; ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
- au moins un nitroxyde,
- dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04.

Ainsi, l'invention se rapporte à un procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable, comprenant au moins un polymère réticulable tel que défini ci-dessous, comprenant :

- i') une étape de réticulation de ladite composition réticulable en présence d'une composition telle que définie ci-dessus.

[0095] Ladite étape de réticulation peut être précédée d'une étape de mélange de : -

- ladite composition réticulable, et
- au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydés et leurs mélanges et
- au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée ; ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
- au moins un nitroxyde,
- dans laquelle le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04.

[0096] La composition obtenue comprend ledit au moins un polymère réticulable, tel que défini précédemment, ledit au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxydés et leurs mélanges, et ledit au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent

du peroxyde organique (a), dans laquelle le rapport pondéral est tel que défini ci-dessus.

[0097] En d'autres termes, la composition obtenue est le mélange obtenu à l'étape i) de mélange du procédé.

[0098] De préférence, le procédé comprend une étape de réticulation du mélange obtenu à l'étape i) de mélange.

[0099] La composition réticulable comprend de préférence au moins un polymère élastomère réticulable, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

[0100] La composition réticulable peut en outre contenir au moins un additif tel qu'une charge de noir de carbone, des huiles de traitement, des agents de démoulage, des antioxydants et/ou des stabilisateurs thermiques.

[0101] La composition réticulable peut être un mélange maître de polymère, de préférence un mélange maître d'élastomère, qui peut comprendre un ou plusieurs des additifs susmentionnés.

[0102] De préférence, le mélange maître de polymère peut comprendre au moins un élastomère et un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe constitué par le noir de carbone, le polyéthylène glycol, au moins une huile de traitement (par exemple, des hydrocarbures saturés liquides, tels que Primol® 352), au moins un antioxydant (par exemple, la 2,2,4-triméthyl-1,2,-dihydroquinoline, également appelée TMQ), au moins un agent de démoulage, au moins un stabilisateur thermique, et une combinaison de ceux-ci.

[0103] Avantageusement, l'étape de mélange peut être réalisée de toute manière conventionnelle.

[0104] L'étape de durcissement (ou de réticulation) peut être réalisée à une température comprise entre 140 °C et 250 °C et plus préférablement entre 160°C et 220 °C.

[0105] Le procédé peut en outre comprendre la transformation de la composition obtenue (ou du mélange obtenu à l'étape (i)) en un article moulé ou extrudé, effectuée avant, pendant ou après l'étape de réticulation, de préférence avant ou après l'étape de réticulation.

[0106] Le procédé comprend de préférence l'extrusion de la composition obtenue pour former un article préformé non durci et le durcissement de l'article préformé non durci.

[0107] Utilisation

[0108] Un autre objet de l'invention vise l'utilisation de la composition susmentionnée comprenant a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et leurs mélanges et b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a); dans lequel le rapport pondéral entre l'au moins un peroxyde organique (b) et l'au moins un peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04, pour durcir au moins une composition réticulable, telle que décrite ici, comprenant au moins un polymère réticulable.

[0109] Le polymère réticulable est de préférence choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, plus préférablement parmi les polymères élastomères, encore plus préférablement choisi dans le groupe constitué par les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

[0110] De préférence, la composition réticulable est un mélange maître d'élastomères.

[0111] En particulier, la composition précitée est utilisée pour contrôler le durcissement d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable, notamment ceux choisis dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leurs mélanges, plus préférablement parmi les polymères élastomères, encore plus préférablement choisis dans le groupe constitué par les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

[0112] De préférence, la composition précitée est utilisée pour éviter le grillage de l'au moins une composition réticulable telle que définie précédemment.

[0113] Article

[0114] L'invention concerne également un article, notamment un article moulé ou un article extrudé, qui peut être obtenu à partir du procédé défini précédemment.

[0115] Plus préférablement, l'invention concerne un article extrudé pouvant être obtenu à partir du procédé précité.

[0116] L'article est de préférence un article élastomère.

[0117] En d'autres termes, l'article peut être obtenu à partir du procédé, tel que défini précédemment, de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un élastomère réticulable.

[0118] L'article est de préférence choisi dans le groupe constitué par des câbles ou des fils électriques.

[0119] Les exemples ci-dessous sont donnés à titre d'illustration de la présente invention.

[0120] Exemples

[0121] I. Initiateurs testés

[0122] Les initiateurs mis en œuvre dans les exemples décrits ci-après sont énumérés ci-dessous :

[0123] A. Peroxyde organique (a) (Composant A)

[0124] Le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS 2212-81-9) a été utilisé dans l'exemple suivant.

[0125] Synthèse du composant A

[0126] 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène

[0127] Un échantillon du peroxyde Perkadox® 14S-FL constitué principalement de 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS 2212-81-9) commercialisé par la société Nouryon BV a été purifié par recristallisation répétée dans l'éthanol.

[0128] L'opération de purification est réalisée dans un bécher placé dans un bain-marie.

[0129] La procédure est la suivante :

- Solubiliser le produit à purifier dans de l'éthanol absolu.
- Laisser agiter pendant environ 15 min à une température comprise entre 45 et 55 °C.
- Récupérer la solution dans un bécher et la refroidir à 4 °C en l'immergeant dans un bain d'eau et de glace.

- Retirer la plus grande partie du solvant en gardant le solide au fond du bécher.
- Laver le solide deux fois avec environ 10/15 g d'éthanol dans le même bécher (pour 50 g de peroxyde traité).
- Répéter le cycle de dissolution/cristallisation (3 cycles au total).
- Le produit est ensuite filtré sur un entonnoir de Büchner avec un papier filtre sur la plaque perforée.
- L'éthanol résiduel est évaporé du peroxyde purifié en laissant l'échantillon à température ambiante sous une hotte ventilée pendant 24 heures.

[0130] Le peroxyde purifié a été analysé par la méthode de chromatographie en phase gazeuse et a présenté une teneur en 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS 2212-81-9) de 99,8 %.

[0131] 1,3 et 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène

[0132] Un mélange d'isomères de 1,3 et 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS : 25155-25-3) commercialisé par la société Sigma-Aldrich / Merk lot nr. 09212EN, avec une pureté de 96 % a été purifié par recristallisation répétée dans l'éthanol.

[0133] L'opération de purification est réalisée dans un bécher placé dans un bain-marie.

[0134] La procédure est la suivante :

- Solubiliser le produit à purifier dans de l'éthanol absolu.
- Laisser agiter pendant environ 15 min à une température comprise entre 45 et 55 °C.
- Récupérer la solution dans un bécher et la refroidir à 4 °C en l'immergeant dans un bain d'eau et de glace.
- Retirer la plus grande partie du solvant en gardant le solide au fond du bécher.
- Laver le solide deux fois avec environ 10/15 g d'éthanol dans le même bécher (pour 50 g de peroxyde traité).
- Répéter le cycle de dissolution/cristallisation (3 cycles au total).
- Le produit est ensuite filtré sur un entonnoir de Büchner avec un papier filtre sur la plaque perforée.

- L'éthanol résiduel est évaporé du peroxyde purifié en laissant l'échantillon à température ambiante sous une hotte ventilée pendant 24 heures.

[0135] Le peroxyde purifié a été analysé par la méthode de chromatographie en phase gazeuse et a présenté une teneur en 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS 2212-81-9) de 63,0 % et une teneur en 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS 2781-00-2) de 36,4 % pour une quantité totale de mélange d'isomères 1,3 et 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS : 25155-25-3) de 99,4 %.

[0136] B. Peroxyde organique insaturé (b) (Composant B)

[0137] Du 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropenylbenzène (CAS 96319-55-0) a été utilisé dans l'exemple suivant.

[0138] Synthèse du composant B

[0139] Le diol (isomère méta de Sumitomo) a été déshydraté d'un groupe alcool en utilisant de l'acide adipique (rapport 2:1) à 150 °C pendant 300 minutes sous un vide de 40 mbar pour extraire l'eau.

[0140] Le mélange résultant a été refroidi à 40 -50 °C et de l'heptane a été ajouté. La phase aqueuse a été éliminée et la phase organique a été distillée sous un vide de 40 mbar pour récupérer l'intermédiaire mono-alcool mono-oléfine.

[0141] L'analyse GC-MS a révélé une pureté supérieure à 95 %.

[0142] Cet alcool insaturé intermédiaire a été mis en réaction avec une solution à 45 % de TBHP dans du n-heptane (produit par extraction du Luperox® TBH70X de qualité commerciale avec du n-heptane) en présence d'acide p-toluène-sulfonique pour produire un mélange contenant le peroxyde de dialkyle mono-insaturé.

[0143] Ce mélange a été lavé avec une solution caustique et de l'eau afin d'éliminer le TBHP n'ayant pas réagi et le catalyseur acide.

[0144] Le n-heptane a été éliminé par évaporation dans un évaporateur de laboratoire à 50 °C pendant 2 heures sous un vide de 40 mbar.

[0145] Le produit final a ensuite été purifié sur une colonne de silice en utilisant l'acétonitrile comme solvant d'élution.

[0146] La fraction éluée contenant le produit recherché a été traitée sur un évaporateur de laboratoire rotatif à 50 °C pendant 2 heures sous un vide de 40 mbar jusqu'à l'élimination du solvant.

[0147] Le produit purifié a été analysé par GC-MS qui nous a donné un dosage de 99,0 %.

[0148] C. Nitroxyde (Composant C)

[0149] Le 4-hydroxy- TEMPO fourni par la société Sigma 3V sous le nom de Tempoxy LO et ayant une pureté de 99,5 % a été utilisé.

[0150] II. Protocole expérimental

[0151] Procédure de mélange du caoutchouc et de préparation de feuilles de caoutchouc

[0152] La procédure suivante a été utilisée pour mélanger le caoutchouc et préparer le composé de caoutchouc pour les tests de réticulation. On a utilisé un Plasti-Corder® de Brabender avec un bol d'une capacité de 50 ml qui est doté d'une enveloppe permettant de faire fonctionner le mélange à température ambiante ou à l'huile chauffée. Le mélangeur était équipé de lames amovibles de type sigma. De petites bandes de composé de caoutchouc « EPDM MB » (voir la formulation détaillée dans le Tableau 1) ont été lentement ajoutées dans le bol à une vitesse de mélange de 20 à 25 tr/min. La quantité totale de caoutchouc ajoutée dans le bol Brabender Plasti-Corder® était équivalente au poids nécessaire pour fournir 48 ml de volume de caoutchouc afin qu'il y ait un volume suffisant pour ajouter les agents de vulcanisation à base de peroxyde au caoutchouc, le mélangeur ayant une capacité de volume de ~50 ml.

[0153] Ensuite, la vitesse de rotation du mélangeur a été réduite à 15 tours par minute et la formulation de peroxyde pour cette expérience, qui a été pré-pesée dans de petites tasses Dixie® sur une balance à trois places au minimum pour une bonne précision, a été lentement ajoutée au caoutchouc de mélange.

[0154] La vitesse de rotation a ensuite été augmentée à 25 tr/min pendant trois minutes. Après cette période, la vitesse du mélangeur a été abaissée à 10 tr/min et la tête du mélangeur a été déboulonnée et retirée. Une fois que les pales ne tournaient plus, le caoutchouc autour des pales a été retiré en toute sécurité et placé sur une feuille de polyester en Mylar®. Une petite quantité de caoutchouc se

trouvait à la tête des pales du mélangeur, dans la partie creuse intérieure de la chambre de mélange, et a été retirée en dernier. La tête du mélangeur a été réassemblée avec les boulons et le moteur du mélangeur a été remis en marche à 20 tr/min. Le caoutchouc retiré en dernier, qui était coincé dans la chambre de mélange, a été ajouté en premier aux pales en rotation, suivi par le caoutchouc qui a été retiré des lames. Cela a permis un mélange plus uniforme de l'élastomère. La vitesse de rotation a ensuite été portée à 25 tr/min et maintenue à ce niveau pendant 3 minutes. Après cette période, la vitesse du mélangeur a été réglée à 10 tr/min et la tête du mélangeur a été déboulonnée et retirée. Une fois retirée, le mouvement des lames du mélangeur s'est arrêté et il était à nouveau possible de retirer en toute sécurité tout le caoutchouc du bol et des lames du mélangeur.

[0155] Le caoutchouc chaud a ensuite été formé en une boule serrée et placé entre deux feuilles de polyester en Mylar®. Ce sandwich a été placé dans une presse Carver hydraulique chauffée, dont la température peut être réglée entre la température ambiante et 60 °C, en fonction de l'élastomère et des produits de vulcanisation au peroxyde utilisés. La boule de caoutchouc a été pressée à plat entre les deux lourdes feuilles de polyester en Mylar®. En portant des gants en nitrile, on ouvre la presse et on retire le sandwich de feuilles de polyester en Mylar® contenant le caoutchouc aplati. La feuille supérieure est retirée et le caoutchouc est roulé en tube. L'ensemble a été remis en sandwich et aplati à nouveau. La feuille a été à nouveau roulée, mais à 90 degrés par rapport au sens du rouleau initial, et aplatie à nouveau. Cette opération a été répétée une troisième fois, en prenant soin de l'aplatir à une épaisseur approximative de 1/8 de pouce. Le sandwich a été placé sur la paille et recouvert d'une feuille de métal où le caoutchouc a pu refroidir. Il a ensuite été retiré et conservé dans un sac en polyéthylène fermé hermétiquement. Ces feuilles ont ensuite été découpées avec des ciseaux ou à l'aide d'un poinçon métallique pointu pour obtenir de petites feuilles de caoutchouc non vulcanisé en forme de cercle plat pour la vulcanisation au rhéomètre et les évaluations au Mooney Scorch.

[0156] Procédures pour le rhéomètre

[0157] La procédure suivante a été utilisée pour les évaluations du rhéomètre à filière mobile et du RPA (Rubber Process Analyzer). Pour le rhéomètre MDR de Alpha Technologies, la méthode de test ASTM D5289 -12 « Standard Test Method for

Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters » a été utilisée. La méthode de test ASTM D6204 a été utilisée avec un arc de 0,5 degré ou de 1,0 degré et une fréquence d'oscillation de 100 cpm à des températures de cuisson appropriées pour le système de cuisson, par exemple 190 °C pour les exemples ci-dessous.

[0158] Lors des évaluations au rhéomètre, environ 5 à 6 grammes d'élastomère (en fonction de la densité du composé final) ont été utilisés pour remplir complètement les matrices supérieure et inférieure du rhéomètre. Le caoutchouc non vulcanisé a été découpé dans la feuille pressée formée selon la procédure décrite ci-dessus. Le caoutchouc a été découpé en petits disques ronds d'environ 1,25 pouce de diamètre et placé entre deux feuilles de Dartek®. Ce sandwich a ensuite été placé dans le rhéomètre pour être testé selon la norme ASTM D5289.

[0159] La valeur mesurée indiquée comme MH-ML est la différence entre la valeur maximale du couple obtenue à partir de la courbe enregistrée par le rhéomètre exprimée en dN m. Elle indique le niveau de densité de réticulation.

[0160] Procédures Mooney Scorch

[0161] Le temps de grillage (TS05) a été mesuré à 135 °C à l'aide d'un viscosimètre Mooney MV 2000 (Alpha Technologies) selon la méthode de test ISO 289-2:2020 « Rubber, unvulcanized - Determinations using a shearing-disc viscometer - Part 2 : Determination of pre-vulcanization characteristics »

[0162] Exemple 1

[0163] Dans cet exemple, la formulation d'élastomère du mélange-maître EDPM du Tableau 1 a été mélangée avec différents systèmes de vulcanisation et ces mélanges ont ensuite été testés au moyen d'un rhéomètre et d'un viscosimètre Mooney Scorch. Le Tableau 2 présente un résumé de trois systèmes de durcissement dans la formulation du mélange-maître d'EPDM.

[0164] [Tableau 1]

TABLEAU 1	
Formulation du mélange maître « EPDM MB »	
Ingrédient	Phr
EPDM Vistalon® 2504	100,0

Noir de carbone N550	100,0
Huile de traitement blanche Primol® 352	40,0
Polyéthylène-glycol PEG	3,0
Poudre Stanguard® TMQ (antioxydant)	1,0
Poids total du mélange-maître	244,0

[0165] [Tableau 2]

RATIOS	Composition 1	Composition 2	Composition 3
C/A	0,043	0,044	0,088
B/A	0,000	0,016	1,000
COMPOSITION (phr)			
EPDM MB (g)	244	244	244
A - un peroxyde organique, 1,3-BIS(TERT-BUTYLPEROXYISOPROPYL)-BENZÈNE (CAS 2212-81-9)	3,2	3,15	1,60
B - un peroxyde organique insaturé, le 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropénylbenzène,	0,00	0,05	1,60
C - un nitroxyde (4-hydroxy-TEMPO)	0,14	0,14	0,14
Ts05 - MOONEY SCORCH à 135 °C	14:00	16:14	21:37
changement par rapport à la référence (%)		16 %	54 %
RPA à 190 °C/MH-ML	23,5	23,3	20,1
changement par rapport à la référence (%)		-1 %	-14 %

[0166] Les résultats obtenus sur un composé de caoutchouc EPDM contenant 3,2 phr de peroxydes organiques montrent une amélioration du temps de grillage mesuré à 135 °C lorsqu'un mélange de peroxydes organiques A et B est utilisé, par rapport aux formulations contenant le composant A comme seul peroxyde organique.

[0167] De plus, les résultats avec la Composition 3 montrent qu'un ratio excessif du peroxyde organique B sur le peroxyde organique A conduit à une perte significative de la densité de réticulation.

[0168] Ainsi, les résultats montrent que la composition selon la présente invention permet de retarder le grillage lors de la réticulation de la composition EPDM sans effet néfaste sur la densité de réticulation finale.

[0169] Exemple 2

[0170] Le protocole décrit dans l'exemple 1 a été répété, sauf qu'un mélange d'isomères de 1,3 et 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène a été utilisé comme composant A.

[0171] [Tableau 3]

Test de formulation au peroxyde du TABLEAU 1 Mélange maître d'EPDM		
RATIOS	Composition 4	Composition 5
C/A	0,044	0,044
B/A	0,000	0,016
COMPOSITION (phr)		
EPDM MB (g)	244	244
A - un peroxyde organique, 1,3 et le 1,4-BIS(TERT-BUTYLPEROXYISOPROPYL)-BENZÈNE (CAS : 25155-25-3)	3,2	3,15
B - un peroxyde organique insaturé, le 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropénylbenzène,	0,00	0,05
C - un nitroxyde (4-hydroxy-TEMPO)	0,14	0,14
Ts05 - MOONEY SCORCH à 135 °C	13:54	16:19
changement par rapport à la référence (%)		17 %
RPA à 190 °C MF-ML	24,1	24,0
changement par rapport à la référence (%)		0 %

[0172] L'exemple 2 montre une amélioration de la valeur du temps de grillage sans changement significatif de la densité de réticulation rhéométrique également lorsque le peroxyde organique A est le 1,3 et 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène (CAS : 25155-25-3) et lorsque le mélange comprend le composant B.

[0173] Exemple 3

[0174] Le protocole décrit dans l'exemple 1 a été répété, sauf que le Luperox® 231 de chez Arkema (1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane) a été utilisé comme composant A.

[0175] [Tableau 4]

RATIOS	Composition 6	Composition 7	Composition 8
C/A	0.04	0.04	0.06
B/A	0.000	0.011	0.500
COMPOSITION (phr)			
EPDM MB (g)	244	244	244
A - an organic peroxide, 1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane	4.8	4.75	3.2
B - un peroxyde organique insaturé, le 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropénylbenzène,	0	0.05	1.6
C - un nitroxyde (4-hydroxy-TEMPO)	0.2	0.2	0.2
Ts05 - MOONEY SCORCH à 110 °C			
changement par rapport à la référence (%)		14%	34%
RPA à 165 °C MH-ML			
changement par rapport à la référence (%)	16.8	16.4	12.32
		-2%	-27%

[0176] L'exemple 3 montre une amélioration de la valeur du temps de grillage sans changement significatif de la densité de réticulation rhéométrique également lorsque le peroxyde organique A est le 1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-

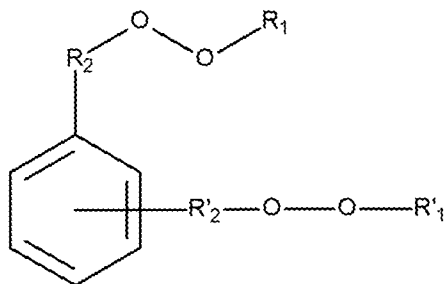
triméthylcyclohexane (CAS : 6731-36-8) et lorsque le mélange comprend le composant B.

[0177] Les résultats avec la Composition 8 montrent qu'un ratio excessif du peroxyde organique B sur le peroxyde organique A conduit à une perte significative de la densité de réticulation.

[0178] Ces résultats confirment que la composition selon la présente invention permet de retarder le grillage lors de la réticulation de la composition EPDM sans effet néfaste sur la densité de réticulation finale.

Revendications

1. Composition comprenant :
 - a) au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et leurs mélanges,
 - b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a),
 - c) au moins un nitroxyde,
 dans laquelle le rapport pondéral entre le peroxyde organique (b) et le peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit rapport pondéral entre le peroxyde organique (b) et le peroxyde organique (a) est compris entre 0,005 et 0,03, de préférence entre 0,01 et 0,025.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les peroxydes de dialkyle sont choisis parmi les composés ayant la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle :

- R₁ et R'₁, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, en C₃-C₁₀,
- R₂ et R'₂, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, en C₃-C₁₀.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les peroxydes de dialcyle sont choisis dans le groupe constitué par le peroxyde de dicumyle, le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, et leurs mélanges, de préférence choisis dans le groupe constitué par le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)-benzène, et leur mélange.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les peroxycétales sont choisis dans le groupe constitué par le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ; le 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane ; le n-butyl 4,4-di(tert-amylperoxy)valérate ; l'éthyl 3,3-di(tert-butylperoxy)butyrate ; le 2,2-di(tert-amylperoxy)propane ; le 3,6,6,9,9-pentaméthyl-3-éthoxycabonylméthyl-1,2,4,5-tétraoxacyclononane ; le n-butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valérate ; l'éthyl-3,3-di(tert-amylperoxy)butyrate ; et leurs mélanges.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit peroxyde organique (b) peut être choisi parmi les composés ayant la formule (III) ou (IV) suivante :

[Chem 3]

$R_6-O-O-R_6'$ (III) ou

$R_6'-O-O-R_6'$ (IV)

Dans laquelle :

- R_6 représente un groupe alkyle en C_3-C_{10} linéaire ou ramifié, de préférence ramifié, de préférence un groupe alkyle en C_3-C_6 .
- R_6' représente un groupe alkyle en C_2-C_{12} , linéaire ou ramifié :
- substitué par au moins un noyau aromatique, notamment au moins un noyau benzénique, substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un groupement hydrocarboné insaturé en C_2-C_{10} , de préférence en C_2-C_4 , linéaire ou ramifié, comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ou
- substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un fragment hydrocarboné insaturé en C_2-C_{10} , plus préférablement en C_2-C_4 , linéaire ou ramifié, comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques,

- de préférence, R'₆ représente un groupe alkyle en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, substitué par au moins un noyau aromatique, notamment au moins un noyau benzénique, substitué par au moins une chaîne latérale, de préférence un groupement hydrocarboné insaturé en C₂-C₁₀, plus préférablement en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, comportant une ou plusieurs insaturations éthyléniques.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit peroxyde organique (b) est le 1-(2-tert-butylperoxyisopropyl)-3-isopropenylbenzène.
 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le au moins un nitroxyde est choisi dans le groupe constitué par le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridinyloxy, le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy, sébacate de bis(1-oxy-1,2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridin-4-yl), 1-pipéridinyloxy-4,4'-(1,10-dioxy-1,10-décanediyl)bis-(oxy))bis(2,2,6,6-tétraméthyl-), le 1-4-hydroxy-pipéridine-1-oxylmonophosphonate de 2,2,6,6-tétraméthyle, le 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidinyloxy et leurs mélanges.
 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un polymère réticulable, de préférence choisi dans le groupe constitué par les polymères thermoplastiques, les polymères élastomères et leur mélange, plus préférablement choisi dans le groupe constitué par les polymères élastomères.
 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polymère réticulable est choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène linéaire basse densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène chloré, les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM), copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, copolymères d'éthylène-propylène, copolymères d'éthylène-butène, copolymères d'éthylène-octène, copolymères d'éthylène-butylacrylate (EBA), copolymères d'éthylène-méthylacrylate (EMA), copolymères d'éthylène-éthylacrylate (EBA),

caoutchouc de silicone, caoutchouc naturel (NR), polyisoprène (IR), polybutadiène (BR) copolymères d'acrylonitrile-butadiène (NBR), copolymères de styrène-butadiène (SBR), caoutchouc néoprène (CR), acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène (SBS), le polyéthylène chlorosulfoné, les élastomères fluorés, les copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate de méthyle et les copolymères d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle et leurs combinaisons.

11. Procédé de fabrication d'une composition comprenant le mélange :

a) d'au moins un peroxyde organique (a) choisi dans le groupe constitué par les peroxydes de dialkyle, les peroxycétales et leurs mélanges, ledit peroxyde (a) étant tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,

b) au moins un peroxyde organique (b) comprenant dans sa structure au moins une chaîne latérale insaturée, ledit peroxyde organique (b) étant différent du peroxyde organique (a), ledit peroxyde (b) étant tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 6 à 8,

c) un nitroxyde, tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 8,

dans lequel le rapport pondéral entre ledit peroxyde organique (b) et ledit peroxyde organique (a) est compris entre 0,003 et 0,04, de préférence entre 0,005 et 0,03, plus préférablement entre 0,01 et 0,025.

12. Procédé de réticulation d'au moins une composition réticulable comprenant au moins un polymère réticulable tel que défini dans la revendication 9 ou 10 comprenant :

i) une étape de réticulation de ladite composition réticulable en présence d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.

13. Utilisation de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour réticuler au moins une composition réticulable

comprenant au moins un polymère réticulable tel que défini dans la revendication 9 ou 10.

14. Article, de préférence un article moulé ou un article extrudé, susceptible d'être obtenu par le procédé défini à la revendication 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2023/051448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L 23/16</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/14</i> (2006.01)i 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) C08L; C08K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018118641 A1 (ARKEMA INC [US]) 28 June 2018 (2018-06-28) examples 3 and 4; table 1 examples 7 and 8; table 7	1-14
A	US 2019292352 A1 (PALYS LEONARD H [US] ET AL) 26 September 2019 (2019-09-26) examples OP-E and OP-F; table 1 paragraphs [0062], [0112], [0232]	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 January 2024		Date of mailing of the international search report 05 February 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Behm, Sonja Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2023/051448

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018118641	A1	28 June 2018	BR	112019012427	A2	27 February 2020
				CA	3045507	A1	28 June 2018
				CN	110088233	A	02 August 2019
				EP	3559153	A1	30 October 2019
				KR	20190098744	A	22 August 2019
				MY	192820	A	12 September 2022
				US	2019338086	A1	07 November 2019
				WO	2018118641	A1	28 June 2018

US	2019292352	A1	26 September 2019	AR	105478	A1	11 October 2017
				CN	107001724	A	01 August 2017
				CN	110734601	A	31 January 2020
				EP	3230362	A1	18 October 2017
				JP	6713464	B2	24 June 2020
				JP	2018506598	A	08 March 2018
				KR	20170095237	A	22 August 2017
				KR	20230038811	A	21 March 2023
				TW	201623230	A	01 July 2016
				TW	202012368	A	01 April 2020
				US	2017267834	A1	21 September 2017
				US	2019292352	A1	26 September 2019
				WO	2016094200	A1	16 June 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2023/051448

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L23/16 C08K5/00 C08K5/14 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	WO 2018/118641 A1 (ARKEMA INC [US]) 28 juin 2018 (2018-06-28) exemples 3,4; tableau 1 exemples 7,8; tableau 7 -----	1-14		
A	US 2019/292352 A1 (PALYS LEONARD H [US] ET AL) 26 septembre 2019 (2019-09-26) exemples OP-E et OP-F; tableau 1 alinéas [0062], [0112], [0232] -----	1-14		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
11 janvier 2024	05/02/2024			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Behm, Sonja			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2023/051448

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018118641 A1	28-06-2018	BR 112019012427 A2	27-02-2020
		CA 3045507 A1	28-06-2018
		CN 110088233 A	02-08-2019
		EP 3559153 A1	30-10-2019
		KR 20190098744 A	22-08-2019
		MY 192820 A	12-09-2022
		US 2019338086 A1	07-11-2019
		WO 2018118641 A1	28-06-2018

US 2019292352 A1	26-09-2019	AR 105478 A1	11-10-2017
		CN 107001724 A	01-08-2017
		CN 110734601 A	31-01-2020
		EP 3230362 A1	18-10-2017
		JP 6713464 B2	24-06-2020
		JP 2018506598 A	08-03-2018
		KR 20170095237 A	22-08-2017
		KR 20230038811 A	21-03-2023
		TW 201623230 A	01-07-2016
		TW 202012368 A	01-04-2020
		US 2017267834 A1	21-09-2017
		US 2019292352 A1	26-09-2019
		WO 2016094200 A1	16-06-2016
