

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/103403 A1

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

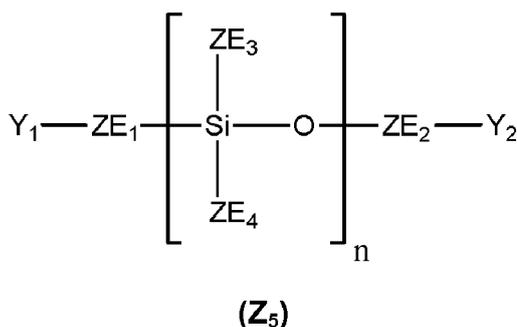
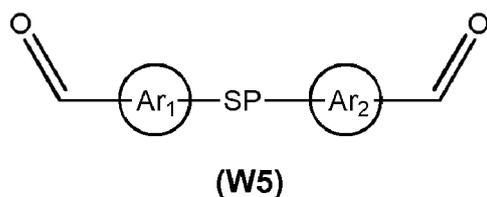
WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C08L 61/12 (2006.01) *C08L 7/00* (2006.01)
C08G 8/04 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C07F 7/08* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053328
- (22) Date de dépôt international :
12 décembre 2016 (12.12.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1562292 14 décembre 2015 (14.12.2015) FR
1562293 14 décembre 2015 (14.12.2015) FR
- (71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12, Cours Sablon, 63000 Clermont-Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH).
- (72) Inventeurs : THUILLIEZ, Anne-Lise; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). GAVARD-LONCHAY, Odile; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). DOISNEAU, David; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). LOUBAT, Cédric; Société Specific Polymers, 150 Avenue des Cocardières, 34160 Castries (FR). CROUZET, Quentin; Société Specific Polymers, 150 Avenue des Cocardières, 34160 Castries (FR).
- (74) Mandataire : DESBORDES, Guillaume; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-Déchaux, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

[Suite sur la page suivante]

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

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



(57) Abstract : The invention relates to a compound of formula W5: (W5) in which: both Ar₁ and Ar₂ groups are, independently from each other, an optionally substituted aromatic core; SP is a linking group linking at least the Ar₁ and Ar₂ groups to each other, SP separating the Ar₁ and Ar₂ groups by a number of covalent bonds strictly higher than 15; and SP is a polysilicon radical of formula Z₅: (Z₅) in which: n is more than or equal to 1 and preferably more than or equal to 2; Y₁ and Y₂ are both, independently from each other, a group selected from the group consisting of oxygen, a CH₂ group, a C=O group, an S=O group and an SO₂ group, preferably from the group consisting of oxygen, a C=O group, an S=O group and an SO₂ group, and more preferably Y₁ and Y₂ are both oxygen; both ZE₁ and ZE₂ radicals are, independently from each other, a divalent radical selected from the group consisting of a hydrocarbonated radical and a substituted hydrocarbonated radical; and both radicals ZE₃ and ZE₄ are, independently from each other, a monovalent radical selected from the group consisting of a hydrocarbonated radical and a substituted hydrocarbonated radical.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/103403 A1



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

TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,

Publiée :

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

Le composé présente une formule W5: (W5) dans laquelle: -chaque groupe Ar₁ et Ar₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué; -SP est un groupe de liaison reliant au moins les groupes Ar₁ et Ar₂ entre eux, SP séparant les groupes Ar₁ et Ar₂ par un nombre de liaisons covalentes strictement supérieur à 15; et -SP représentant un radical polysilicone de formule Z₅ : (Z₅) dans lequel: -n est supérieur ou égal à 1 et de préférence, supérieur ou égal à 2; -Y₁ et Y₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe CH₂, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO₂, de préférence, dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe C=O, un -43-groupe S=O et un groupe SO₂ et plus préférentiellement Y₁ et Y₂ représentent chacun l'oxygène; -chaque radical ZE₁, ZE₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué; -et chaque radical ZE₃, ZE₄ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué.

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

5 [001] L'invention concerne un composé, un procédé de fabrication de ce composé et une utilisation de ce composé.

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

10 [003] Une forte rigidité peut être obtenue en utilisant un système de vulcanisation dit concentré, c'est-à-dire comprenant notamment des taux de soufre et d'accélérateur de vulcanisation relativement élevés.

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

15 [005] Par ailleurs, le stockage de la composition crue contenant un système de vulcanisation concentré est susceptible d'entraîner une diminution de la phase retard de la composition lors de sa vulcanisation, c'est-à-dire le temps précédant le début de la vulcanisation. En conséquence, la composition peut commencer à cuire prématurément dans certains outils de mise en forme et la cinétique de vulcanisation est susceptible d'être modifiée et le rendement de vulcanisation d'être dégradé.

20 [006] Un tel système de vulcanisation concentré pénalise également le vieillissement à cuit. En effet, on observe une dégradation des propriétés mécaniques de la composition cuite, notamment aux limites, par exemple de l'allongement à rupture.

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

25 [008] Toutefois, de manière connue, l'augmentation de la rigidité d'une composition de caoutchouc en augmentant le taux de charge peut pénaliser les propriétés d'hystérèse et donc de résistance au roulement des pneumatiques. Or, on cherche toujours à baisser la résistance au roulement des pneumatiques pour diminuer la consommation en carburant et ainsi préserver l'environnement.

30 [009] Enfin, une rigidité élevée peut être obtenue en incorporant certaines résines renforçantes comme divulgué dans WO 02/10269.

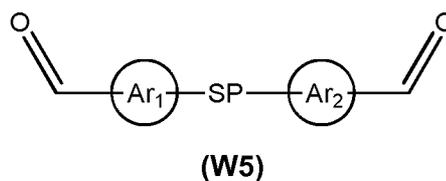
[010] Classiquement l'augmentation de la rigidité est obtenue en incorporant des résines renforçantes à base d'un système accepteur/donneur de méthylène. Les termes « accepteur de méthylène » et « donneur de méthylène » sont bien connus de l'homme du métier et largement utilisés pour désigner des composés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

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

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

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

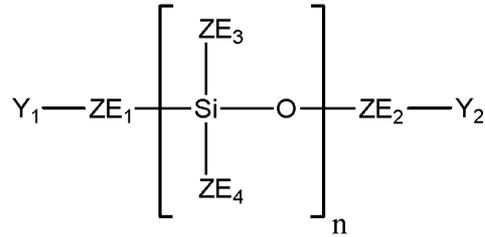
[014] L'invention a pour but de fournir une composition de caoutchouc rigidifiée au moyen de composés à faible impact environnemental. A cet effet, l'invention a pour objet un composé présentant une formule **W5** :



dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1 et Ar_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué; et
- SP est un groupe de liaison reliant au moins les groupes Ar_1 et Ar_2 entre eux, SP séparant les groupes Ar_1 et Ar_2 par au moins 2 liaisons covalentes ; et
- SP représentant un radical polysilicone de formule Z_5 :

3

(Z₅)

dans lequel :

- n est supérieur ou égal à 1 et de préférence supérieur ou égal à 2 ;

5 -Y₁ et Y₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe CH₂, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO₂, de préférence, dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe C=O, un groupe S=O et un groupe SO₂ et plus préférentiellement Y₁ et Y₂ représentent chacun l'oxygène ;

10 - chaque radical ZE₁, ZE₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué ;

15 - et chaque radical ZE₃, ZE₄ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué.

[015] Grâce à la structure particulière du composé selon l'invention, la fluidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine à base d'un polyphénol aromatique et d'un composé selon l'invention peut être modulée de façon à rendre cette dernière processable et à permettre sa mise en forme dans des conditions industrielles classiques.

20 En effet, un problème lié à l'utilisation de certaines résines renforçantes de l'état de la technique est la diminution de la fluidité de la composition de caoutchouc à l'état cru. En effet, après l'étape de fabrication de la composition de caoutchouc comprenant les constituants de la résine renforçante, la composition à l'état cru est mise en forme par exemple par calandrage, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque, ou encore
25 extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc. Or, en diminuant la fluidité de la composition de caoutchouc à l'état cru, certaines résines renforçantes de l'état de la technique gênent la mise en forme de la composition de caoutchouc dans des conditions industrielles classiques.

30 **[016]** Les inventeurs à l'origine de l'invention émettent l'hypothèse que le groupe SP agit comme un groupe assouplissant structurellement le composé selon l'invention et donc permettant d'augmenter la fluidité de la composition de caoutchouc. En outre, contrairement aux résines renforçantes de l'état de la technique, l'obtention de cette fluidité n'empêche pas

d'obtenir des compositions de caoutchouc présentant une rigidité à basse déformation largement améliorée par rapport aux compositions de caoutchouc classiques. Ainsi, l'invention permet d'augmenter la fluidité sans réduire la rigidité, voire même tout en l'augmentant.

5 [017] De plus, le composé ou aldéhyde de formule **W5** est très avantageux car il permet d'éviter la production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques. En effet, la combinaison de résine phénolique classiquement utilisée en tant qu'accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène dans l'état de la technique, produit du formaldéhyde au cours de la vulcanisation par cuisson de la
10 composition de caoutchouc. Or, il est souhaitable de diminuer, voire de supprimer à terme le formaldéhyde des compositions de caoutchouc en raison de l'impact environnemental de ces composés et de l'évolution récente de la réglementation, notamment la réglementation européenne, sur ce type de composé.

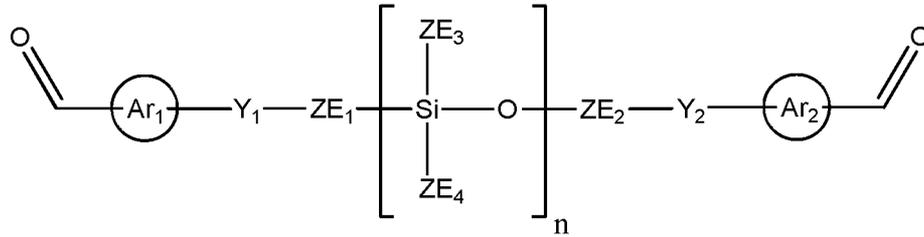
[018] Par « liaison covalente », on entend une liaison reliant deux atomes entre eux, chaque atome mettant en jeu un électron dans le cas d'une liaison simple et plusieurs dans
15 le cas d'une liaison double ou triple. Ainsi, au sens de la présente invention, une liaison covalente peut être simple, double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

[019] Dans le composé de formule **W5** selon l'invention, Y_1 et Y_2 relient directement respectivement Ar_1 et Ar_2 à ZE1 et ZE2.

20 [020] Par « noyau aromatique », on entend un cycle respectant la règle de Hückel. Des exemples de noyaux aromatiques sont les hydrocarbures aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le benzène, les hétérocycles aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le furane, le pyrrole, le thiophène et la pyridine.

25 [021] Dans un mode de réalisation, le composé **W5** est un mélange de composés de formule **W5**, mélange dans lequel plusieurs composés de formule **W5** présentant respectivement des valeurs entières de n différentes peuvent être mélangés. L'homme du métier comprend que pour de tels mélanges, le composé de formule **W5** présente une valeur de n non entière égale à la moyenne molaire pondérée de l'ensemble des composés
30 de formule **W5** dans le mélange de composés.

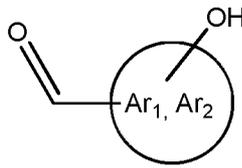
[022] L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un composé de formule **W5** :



(W5)

dans lequel les noyaux Ar_1 , Ar_2 sont identiques et Y_1 , Y_2 représentant chacun l'oxygène, procédé dans lequel, dans une étape C, on fait réagir :

- 5 - un réactif de formule $\text{Ha-ZE}_1-[\text{Si}(\text{ZE}_3\text{ZE}_4)-\text{O}]_n-\text{ZE}_2-\text{Ha}$ dans laquelle Ha représente un halogène, et



- un réactif de formule

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

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

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

[026] Par l'expression « résine à base de », il faut bien entendu comprendre une résine comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants de base utilisés pour cette résine, certains d'entre eux pouvant être destinés à réagir ou susceptibles de réagir entre eux ou avec leur environnement chimique proche, au moins en partie, lors des différentes phases du procédé de fabrication de la composition, des composites ou du pneumatique, en particulier au cours d'une étape de cuisson. Ainsi, on pourra également prévoir que le polyphénol aromatique et/ou le composé selon l'invention est/sont issu(s) d'un précurseur respectivement de ce polyphénol aromatique et/ou du composé selon l'invention.

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

moins un polyphénol aromatique.

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

5 **[029]** L'invention peut également permettre de mettre en œuvre un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc, comprenant une étape de mélangeage d'au moins un composé selon l'invention et d'au moins un polyphénol aromatique.

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

10 **[031]** L'invention peut également permettre de mettre en œuvre un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cuit, comprenant :

- une étape de fabrication d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une étape de mélangeage d'au moins un composé selon l'invention et d'au moins un polyphénol aromatique,

- puis, une étape de mise en forme de la composition de caoutchouc à l'état cru,

15 - puis, une étape de vulcanisation de la composition de caoutchouc durant laquelle on réticule une résine phénol-aldéhyde à base du composé selon l'invention et du polyphénol aromatique.

20 **[032]** Alternativement, l'étape de réticulation par vulcanisation ou cuisson peut être remplacée par une étape de réticulation utilisant un autre système de réticulation que le soufre.

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

25 **[034]** Par composition de caoutchouc, on entend que la composition comprend au moins un élastomère ou un caoutchouc (les deux termes étant synonymes) et au moins un autre composant. Une composition de caoutchouc comprend donc une matrice d'élastomère ou de caoutchouc dans laquelle est dispersé au moins l'autre composant. Une composition de caoutchouc est dans un état plastique à l'état cru (non-réticulé) et dans un état élastique à l'état cuit (réticulé) mais en aucun cas dans un état liquide. Une composition de caoutchouc
30 ne doit pas être confondue avec un latex d'élastomère qui est une composition dans un état liquide comprenant un solvant liquide, généralement de l'eau, et au moins un élastomère ou un caoutchouc dispersé dans le solvant liquide de façon à former une émulsion. Ainsi, la composition de caoutchouc n'est pas une composition adhésive aqueuse. La composition de caoutchouc comprend donc au moins une (c'est-à-dire une ou plusieurs) résine phénol-aldéhyde;
35 cette résine phénol-aldéhyde étant à base d'au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) composé selon l'invention et au moins un (c'est-à-dire un ou plusieurs) polyphénol

aromatique, constituants qui vont être décrits en détail ci-après.

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

5 **[036]** D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « entre a et b » représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression « de a à b » signifie le domaine de valeurs allant de la borne « a » jusqu'à la borne « b » c'est-à-dire incluant les bornes strictes « a » et « b ».

10 **[037]** Dans le cadre de l'invention, les produits carbonés mentionnés dans la description, peuvent être d'origine fossile ou biosourcés. Dans ce dernier cas, ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus de la biomasse ou obtenus à partir de matières premières renouvelables issues de la biomasse.

15 **[038] Composé selon l'invention**

[039] Le groupe de liaison SP, par définition divalent, sépare les groupes Ar₁ et Ar₂ par au moins 2 liaisons covalentes, c'est-à-dire que le chemin le plus court pour relier les groupes Ar₁ et Ar₂ entre eux comporte au moins 2 liaisons covalentes, chacune de ces liaisons covalentes pouvant être, indépendamment l'une de l'autre, une liaison simple, double ou
20 triple. SP comprend donc implicitement au moins un atome relié d'une part à Ar₁ et d'autre part à Ar₂.

[040] Chaque radical ZE₁, ZE₂ représente, indépendamment l'un de l'autre un radical divalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué. Un tel radical peut éventuellement être interrompu par un ou
25 plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P.

[041] Optionnellement, chaque radical ZE₁, ZE₂ représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, AL-AR-AL avec AL représentant des
30 radicaux monovalents alkyl et AR représentant un groupe aryl, AR-AL-AR avec AR représentant des radicaux monovalents aryl et AL représentant un groupe alkyl.

[042] Le radical polysilicone de formule Z₅ est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis du polyphénol aromatique. Ainsi, chaque radical ZE₁, ZE₂, ZE₃, ZE₄ est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis du polyphénol aromatique.

35 **[043]** Le radical polysilicone de formule Z₅ est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis des autres constituants de la composition de caoutchouc. Ainsi, chaque

radical ZE_1 , ZE_2 , ZE_3 , ZE_4 est préférentiellement dépourvu de fonction réactive vis-à-vis des autres constituants de la composition de caoutchouc.

[044] Par fonction réactive, on entend ici une fonction qui réagirait dans des conditions réactionnelles nécessaires à la réticulation de la résine phénol-aldéhyde.

5 **[045]** De préférence, chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, AL-AR-AL avec AL représentant des radicaux monovalents alkyl et AR représentant un groupe aryl, AR-AL-AR avec AR représentant des radicaux monovalents aryl et AL représentant un groupe alkyl et plus préférentiellement chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente un radical divalent alkylène.

10 **[046]** Encore plus préférentiellement, chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente un radical divalent alkylène linéaire. Par exemple, chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux méthylène, éthylène, propylène et butylène.

15 **[047]** Chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué. Un tel radical peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P.

20 **[048]** Optionnellement, chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcényle.

25 **[049]** Encore plus préférentiellement, chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente un radical monovalent alkyl. Par exemple, chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle et butyle. Les radicaux propyle comprennent les radicaux de formule $-C_3H_7$. Ces radicaux sont le n-propyl et l'isopropyl. Les radicaux butyle comprennent les radicaux de formule $-C_4H_9$. Ces radicaux sont le n-butyl, isobutyl, le sec-butyl et le tert-butyl.

30 **[050]** Avantageusement, SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 , par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 150, de préférence inférieur ou égal à 100 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 75. La tenue en température, c'est-à-dire le maintien de la rigidité avec l'augmentation de la température, de la composition de caoutchouc diminue lorsque la distance entre les noyaux aromatiques devient trop élevée. Ainsi, en fonction de l'utilisation de la composition de caoutchouc, on pourra choisir une distance adaptée. Préférentiellement, pour certaines utilisations en pneumatique, on souhaite une
35 tenue en température relativement élevée.

[051] Avantageusement, SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons

covalentes supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 9 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 11. La fluidité de la composition de caoutchouc augmente lorsque la distance entre les noyaux aromatiques devient relativement grande. Ainsi, en fonction de l'utilisation de la composition de caoutchouc, on pourra choisir une distance adaptée.

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

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

[054] Avantageusement, SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par au moins 7 liaisons simples successives, de préférence par au moins 9 liaisons simples successives, plus préférentiellement par au moins 11 liaisons simples successives. Pour un nombre de liaisons covalentes données, plus le nombre de liaisons simples est important, plus on augmente la fluidité, et ce, sans pour autant diminuer la rigidité, même voire en l'augmentant.

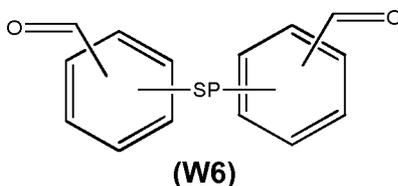
[055] Dans un mode de réalisation, SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

[056] Dans un autre mode de réalisation, SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons simples successives strictement supérieur à 15.

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

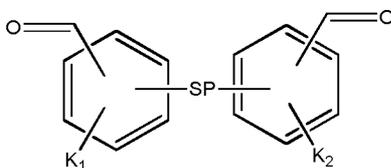
[058] Avantageusement, dans un autre mode de réalisation, la masse molaire du composé de formule **W2** est inférieure ou égale à 10000 g.mol^{-1} , de préférence inférieure ou égale à 5000 g.mol^{-1} , et plus préférentiellement inférieure ou égale à 2000 g.mol^{-1} .

[059] Dans un mode de réalisation, le reste de chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est non substitué. De préférence, dans ce mode de réalisation, lorsque chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est un noyau benzénique, le composé est de formule **W6** :



[060] Dans un autre mode de réalisation, chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est substitué respectivement par au moins un groupe K_1 , K_2 représentant, indépendamment l'un de

l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical monovalent hydrocarboné substitué. Un tel radical monovalent peut éventuellement être interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence un ou plusieurs hétéroatomes sélectionnés dans le groupe constitué par O, S, Si et P. De préférence chaque groupe K_1 , K_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle ou un radical monovalent O-alkyle. De préférence, dans cet autre mode de réalisation, lorsque chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est un noyau benzénique, le composé est de formule **W7** :



(W7)

[061] Dans un mode de réalisation, chaque groupe K_1 , K_2 et le groupe SP sont situés en position ortho l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique benzénique Ar_1 , Ar_2 .

[062] De façon préférée, qu'il soit ou non substitué, chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est un noyau benzénique.

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

[064] Compositions de caoutchouc

[065] En fonction de l'utilisation de la composition, on utilisera une quantité totale d'aldéhyde (composé selon l'invention et éventuellement aldéhyde additionnel tel que décrit ci-dessous) allant de 0,1 à 25 pce. De même, on utilisera une quantité de polyphénol aromatique allant de 0,1 à 25 pce.

[066] Dans certains modes de réalisation, le ratio molaire [aldéhyde] : [polyphénol aromatique] varie avantageusement de 1 :10 à 5 :10.

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

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

[069] Par élastomère ou caoutchouc (les deux termes étant synonymes) du type "diénique", on entend de manière générale un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

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

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

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

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

[074] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Par exemple, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM).

[075] Dans le cas d'une utilisation de noirs de carbone avec un élastomère isoprénique, les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

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

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

[078] L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micro-perles, de granules, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

[079] Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogenée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m^2/g , de préférence de 30 à 400 m^2/g . A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices "Ultrasil" 7000 et "Ultrasil" 7005 de la société Evonik, les silices "Zeosil" 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice "Hi-Sil" EZ150G de la société PPG, les silices "Zeopol" 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

[080] Enfin, l'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyle, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

[081] De préférence, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris dans un domaine de 5 à 120 pce, plus préférentiellement de 5 à 100 pce et encore plus préférentiellement de 5 à 90 pce.

[082] Le noir de carbone peut avantageusement constituer la seule charge renforçante ou la charge renforçante majoritaire. Bien entendu on peut utiliser un seul noir de carbone ou un coupage de plusieurs noirs de carbone de grades ASTM différents. Le noir de carbone

peut être également utilisé en coupage avec d'autres charges renforçantes et en particulier des charges inorganiques renforçantes telles que décrites précédemment, et en particulier de la silice.

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

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

[085] Les compositions de caoutchouc peuvent comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue ou bien encore des promoteurs d'adhésion.

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

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

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

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

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

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

[092] On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères diéniques en

présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazole ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurame, et de type dithiocarbamate de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "CBS"), N,N-dicyclohexyl- 2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé "TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé "TBSI"), dibenzylthiocarbamate de zinc (en abrégé "ZBEC") et les mélanges de ces composés. De préférence, on utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

10 **[093]** Dans un mode de réalisation, la composition de caoutchouc se trouve à l'état cuit, c'est-à-dire vulcanisée. Dans d'autres modes de réalisation, la composition se trouve à l'état cru, c'est-à-dire non vulcanisée, la résine phénol-aldéhyde réticulée ayant été ajoutée ultérieurement à la composition non vulcanisée.

15 **[094]** Dans un mode de réalisation, la résine phénol-aldéhyde n'ayant pas encore réticulé, la composition de caoutchouc comprend :

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

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

20 **[096]** De préférence, la composition de caoutchouc peut être utilisée dans le pneumatique sous la forme d'une couche. Par couche, on entend tout élément tridimensionnel, de forme et d'épaisseur quelconques, notamment en feuille, bande ou autre élément de section droite quelconque, par exemple rectangulaire ou triangulaire.

25 **[097]** Bien entendu, toutes les caractéristiques relatives au polyphénol aromatique et au composé selon l'invention de la composition comprenant la résine s'appliquent également à la composition comprenant le polyphénol aromatique et le composé selon l'invention non réticulés à l'état de résine.

30 **[098]** **Polyphénol aromatique à base de la résine phénol-aldéhyde et utilisations du composé W5 selon l'invention**

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

35 **[0100]** Le composé permet également d'augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant la résine phénol-aldéhyde telle que décrite ci-dessus, en plus d'augmenter sa fluidité. La rigidité est caractérisée par exemple par le module sécant dit

"nominal" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10").

[0101] Le composé permet également d'augmenter la tenue de la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde telle que décrite ci-dessus, avec l'augmentation de la température. Cette tenue en température est caractérisée par la valeur du couple rhéométrique maximum déterminé à partir d'un rhéogramme.

[0102] La résine phénol-aldéhyde comprend un ou plusieurs polyphénols aromatiques que ce soit à l'état non réticulé ou bien à l'état réticulé.

[0103] De préférence, le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H étant non substituées.

[0104] Par « position méta l'un par rapport à l'autre », on entendra que les groupes hydroxyles -O-H sont portés par des carbones du noyau aromatique séparés l'un de l'autre par un unique autre carbone du noyau aromatique.

[0105] Par « en position ortho d'un groupe », on entendra la position occupée par le carbone du noyau aromatique immédiatement adjacent au carbone du noyau aromatique portant le groupe.

[0106] Par « noyau aromatique », on entend un cycle respectant la règle de Hückel. Des exemples de noyaux aromatiques sont les hydrocarbures aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le benzène, les hétérocycles aromatiques, substitués ou non, monocycliques ou polycycliques, tels que le furane, le pyrrole, le thiophène et la pyridine.

[0107] Le polyphénol aromatique peut être une molécule simple comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, au moins un de ces noyaux aromatiques, voire chaque noyau aromatique étant porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins une des fonctions hydroxyle étant non substituées. Une telle molécule simple ne comprend pas de motif répétitif.

[0108] Le polyphénol aromatique peut être, dans un autre mode de réalisation, une résine pré-condensée à base :

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

[0109] Une telle résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique comprend, contrairement à la molécule simple décrite ci-dessus, un motif répétitif. En l'espèce, le motif répétitif comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux fonctions hydroxyle en position méta l'une par rapport à l'autre.

5 [0110] Dans un autre mode de réalisation, le polyphénol aromatique est un mélange d'un polyphénol aromatique formant une molécule simple et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique.

[0111] Dans les modes de réalisation particuliers qui suivent, on décrit le ou les noyaux aromatiques du polyphénol aromatique. Par souci de clarté, on y décrit le « polyphénol
10 aromatique » sous sa forme de molécule simple. Ce polyphénol aromatique pourra ensuite être condensé et définira en partie le motif répétitif. Les caractéristiques de la résine pré-condensée sont décrites plus en détail par la suite.

[0112] Dans un mode de réalisation préféré, le noyau aromatique du polyphénol aromatique est porteur de trois groupes –O-H en position méta les uns par rapport aux autres.

15 [0113] De préférence, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H du polyphénol aromatique sont non substituées. On entend par là que les deux atomes de carbone situés de part et d'autre (en position ortho) de l'atome de carbone porteur du groupe –O-H sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0114] Encore plus préférentiellement, le reste du noyau aromatique du polyphénol
20 aromatique est non substitué. On entend par là que les autres atomes de carbone du reste du noyau aromatique (ceux autres que les atomes de carbone porteurs des groupes –O-H) sont porteurs d'un simple atome d'hydrogène.

[0115] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux groupes –O-
25 H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes –O-H d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

[0116] Dans un mode de réalisation préféré, au moins un des noyaux aromatiques du polyphénol aromatique est porteur de trois groupes –O-H en position méta les uns par rapport aux autres.

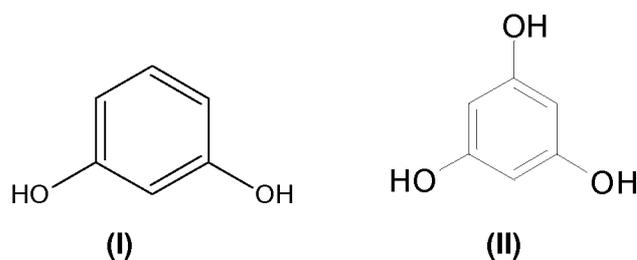
30 [0117] De préférence, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H d'au moins un noyau aromatique sont non substituées.

[0118] Encore plus préférentiellement, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

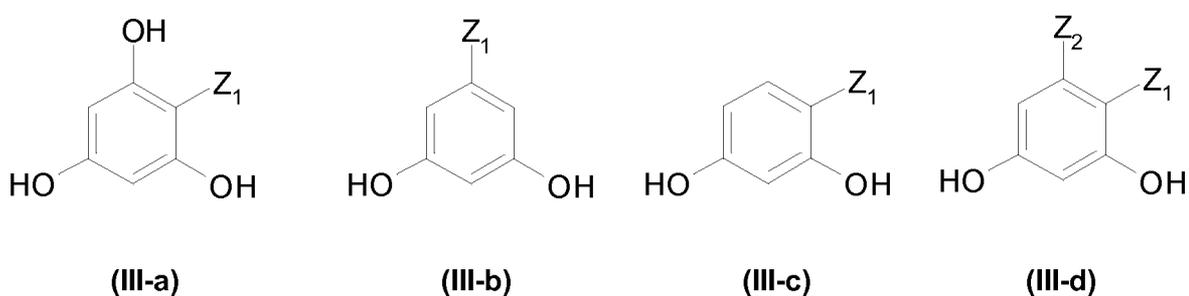
[0119] Avantageusement, le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un
35 noyau benzénique.

[0120] A titre d'exemple de polyphénol aromatique comportant un seul noyau aromatique,

on peut citer en particulier, le résorcinol et le phloroglucinol, de formules respectives I et II :



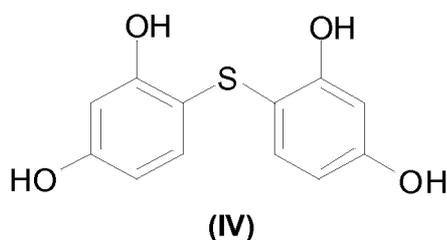
- 5 [0121] A titres d'exemples, dans le cas où le polyphénol aromatique comporte plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux de ces noyaux aromatiques, identiques ou différents, sont choisis parmi ceux de formules générales :



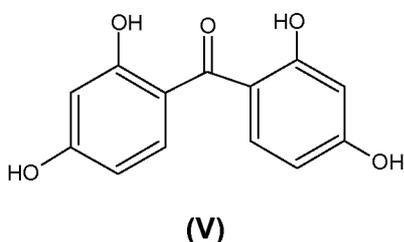
10

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

- 15 [0122] Un autre exemple de polyphénol aromatique est le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, ayant la formule suivante :



- 20 [0123] Un autre exemple de polyphénol aromatique est la 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl benzophénone, de formule suivante :



[0124] On note que chaque composé **IV** et **V** est un polyphénol aromatique comportant deux noyaux aromatiques (de formules **III-c**) dont chacun est porteur d'au moins deux (en l'occurrence de deux) groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre.

[0125] On note que dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant au moins un noyau aromatique conforme à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H d'au moins un noyau aromatique sont non substituées. Dans le cas d'un polyphénol aromatique comportant plusieurs noyaux aromatiques conformes à la formule **III-b**, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

[0126] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol **I**, le phloroglucinol **II**, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide **IV**, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone **V** et les mélanges de ces composés. Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polyphénol aromatique est le phloroglucinol **II**.

[0127] Dans un mode de réalisation, le polyphénol aromatique comprend une résine pré-condensée à base du polyphénol aromatique tel que décrit dans l'un quelconque de ces modes de réalisations.

[0128] Cette résine pré-condensée est avantageusement à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique tel que défini précédemment, et préférentiellement choisi dans le groupe constitué par le résorcinol **I**, le phloroglucinol **II**, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide **IV**, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophenone **V**, et leurs mélanges ; et
- d'au moins un composé comprenant une fonction aldéhyde, et préférentiellement un aldéhyde aromatique porteur d'au moins une fonction aldéhyde, comprenant au moins un noyau aromatique.

[0129] Avantageusement, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par l'aldéhyde de formule **W5**, le formaldéhyde, le benzaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Plus avantageusement, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le formaldéhyde, le benzaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Très avantageusement, le composé comprenant une fonction aldéhyde est choisi dans le groupe constitué par le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde, le 1,4-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,3-benzènedicarboxaldéhyde, le 1,2-benzènedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[0130] Ainsi, dans la résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, le motif répétitif répond aux caractéristiques du polyphénol aromatique définies précédemment à l'exception qu'au moins un des atomes de carbone du noyau aromatique, qui était non substitué, est relié à un autre motif.

5 [0131] Quel que soit le composé autre que le polyphénol aromatique à la base de la résine pré-condensée, cette résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre. En effet, même dans le cas où la résine pré-condensée est à base d'un polyphénol aromatique tel que décrit précédemment et de formaldéhyde, le formaldéhyde ayant déjà réagi avec le polyphénol aromatique, la résine pré-condensée est dépourvue de formaldéhyde libre
10 susceptible de pouvoir réagir avec le polyphénol aromatique conforme à l'invention dans une étape ultérieure.

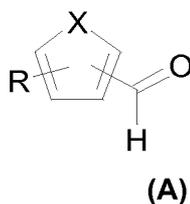
[0132] Le polyphénol aromatique peut également comprendre un mélange d'une molécule libre de polyphénol aromatique et d'une résine pré-condensée à base de polyphénol aromatique, telle que décrite précédemment. En particulier, le polyphénol aromatique peut
15 également comprendre un mélange de phloroglucinol et d'une résine pré-condensée à base de phloroglucinol.

[0133] Aldéhyde additionnel de la composition

[0134] Dans un mode de réalisation, la résine phénol-aldéhyde est à base d'un aldéhyde
20 additionnel différent du composé de formule **W5**. L'aldéhyde additionnel permet de moduler les propriétés de la composition de caoutchouc induites par l'introduction de la résine phénol-aldéhyde à base du composé de formule **W5**.

[0135] Avantagusement, l'aldéhyde additionnel est un aldéhyde aromatique. De même que pour le composé de formule **W5**, un tel aldéhyde est très avantageux car il permet d'éviter la
25 production de formaldéhyde contrairement aux donneurs de méthylène classiques. Un aldéhyde aromatique est un composé comprenant au moins un noyau aromatique, ce noyau aromatique portant au moins une (une ou plusieurs) fonction aldéhyde.

[0136] De préférence, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, un aldéhyde de formule **A** :



30

dans laquelle :

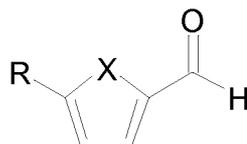
X comprend N, S ou O

R représente -H ou -CHO

et les mélanges de ces composés.

[0137] Préférentiellement, l'aldéhyde est de formule **A'**:

5



(A')

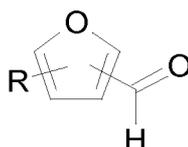
10

[0138] Encore plus préférentiellement, R représente -CHO.

[0139] Selon un mode de réalisation préférentiel, X représente O.

[0140] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente O et R représente -H.

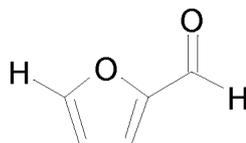
L'aldéhyde utilisé est alors de formule **Ba**:



(Ba)

15

[0141] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A'**, X représente O et R représente -H.

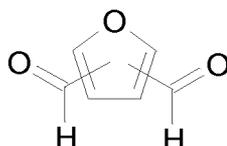


L'aldéhyde utilisé est alors le furfuraldéhyde et est de formule **B'a**:

(B'a)

20

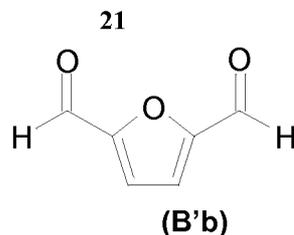
[0142] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente O et R représente -CHO. L'aldéhyde utilisé est alors de formule **Bb**:



(Bb)

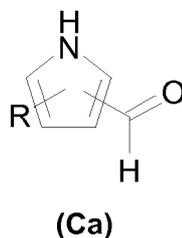
25

[0143] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule **A'**, X représente O et R représente -CHO. L'aldéhyde utilisé est alors le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et est de formule **B'b**:

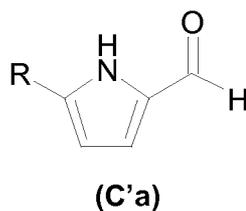


[0144] Dans un autre mode de réalisation, X comprend N.

[0145] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente NH. L'aldéhyde utilisé est de formule **Ca**:



[0146] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A'**, X représente NH. L'aldéhyde utilisé est de formule **C'a**:



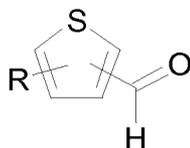
[0147] De préférence, R représente -CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule **C'a** et l'aldéhyde obtenu est alors le 2,5-1H-pyrroledicarboxaldéhyde.

[0148] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente NR1 avec R1 représentant un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **Cb**:



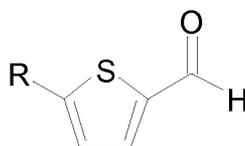
[0149] Dans un autre mode de réalisation, X comprend S.

[0150] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule **Da**:



(Da)

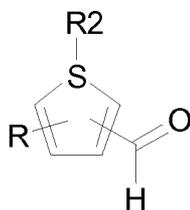
5 [0151] Dans une variante de l'aldéhyde de formule **A'**, X représente S. L'aldéhyde utilisé est de formule **D'a**:



(D'a)

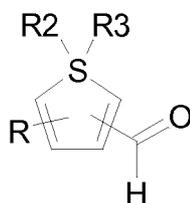
[0152] De préférence, R représente -CHO dans la variante de l'aldéhyde de formule **D'a** et est alors le 2,5-thiophènedicarboxaldéhyde.

10 [0153] Dans une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente SR₂ avec R₂ représentant un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **Db**:



(Db)

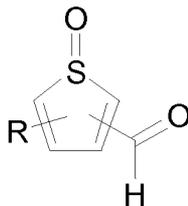
15
20 [0154] Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente R₃-S-R₂ avec R₂, R₃ représentant chacun indépendamment l'un de l'autre un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle. L'aldéhyde utilisé est de formule **Dc**:



(Dc)

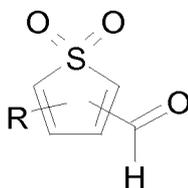
25
30

[0155] Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **Dd**:



(Dd)

5 [0156] Dans encore une autre variante de l'aldéhyde de formule **A**, X représente O=S=O. L'aldéhyde utilisé est de formule **De**:



(De)

10 [0157] Parmi les différents modes de réalisation décrits ci-dessus, on préférera les modes de réalisation et les variantes dans lesquels X représente NH, S ou O. Dans ces modes de réalisation et variantes, on pourra avoir, conformément à l'invention, R représentant -H ou -CHO et de préférence R représentant -CHO. Dans ces modes de réalisation et variantes, on aura préférentiellement R en position 5 et le groupe -CHO en position 2 sur le noyau aromatique (formule **A'**).

15 [0158] Ainsi, plus préférentiellement, l'aldéhyde aromatique est choisi dans le groupe constitué par le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furandicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés.

[0159] De préférence, la composition de caoutchouc est dépourvue de formaldéhyde.

20 [0160] Lorsque la résine phénol-aldéhyde est à base de plusieurs aldéhydes dont l'un au moins est un composé de formule **W5** tel que décrit ci-dessus, chaque aldéhyde autre que chaque composé de formule **W5** tel que décrit ci-dessus est préférentiellement différent du formaldéhyde. La composition est alors également préférentiellement dépourvue de formaldéhyde.

25 [0161] En d'autres termes et de manière préférée, le ou chaque aldéhyde, y compris le composé selon l'invention, de la résine phénol-aldéhyde est différent du formaldéhyde.

[0162] Par dépourvue de formaldéhyde, on entend que le taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes est strictement inférieur à 1%.

[0163] Dans certains modes de réalisation, la composition peut comprendre du

formaldéhyde. De préférence, la composition comprend alors un taux massique de formaldéhyde en poids total du ou des aldéhydes inférieur ou égal à 10%, de préférence à 5% et plus préférentiellement à 2%.

5 **[0164] Composite de caoutchouc selon l'invention**

[0165] Le composite de caoutchouc est renforcé d'au moins un élément de renfort noyé dans la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

10 **[0166]** Ce composite de caoutchouc peut être préparé selon un procédé comportant au moins les étapes suivantes :

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

15

[0167] Parmi les éléments de renforts, on pourra citer les éléments de renfort textiles, métalliques ou hybrides textile-métal.

20

[0168] Par textile, on entend, de manière bien connue de l'homme du métier, tout matériau en matière autre que métallique, qu'elle soit naturelle comme synthétique, susceptible d'être transformée en fil, fibre par tout procédé de transformation approprié. On peut citer par exemple, sans que les exemples ci-après soient limitatifs, un procédé de filage de polymère tel que par exemple filage au fondu, filage en solution ou filage de gel.

25

[0169] Ce matériau textile peut consister en un fil ou fibre ou également en un tissu réalisé à partir de fils ou fibres, par exemple d'un tissu tramé avec fils de chaîne et fils de trame, ou encore d'un tissu croisé avec fils croisés.

30

[0170] De préférence, ce matériau textile de l'invention est choisi dans le groupe constitué par les monofilaments (ou fils unitaires), les fibres multifilamentaires, les assemblages de tels fils ou fibres, et les mélanges de tels matériaux. Il s'agit plus particulièrement d'un monofilament, d'une fibre multifilamentaire ou d'un retors.

35

[0171] Par fil ou fibre, on entend de manière générale tout élément longiligne de grande longueur relativement à sa section transversale, quelle que soit la forme de cette dernière, par exemple circulaire, oblongue, rectangulaire ou carrée, ou même plate, ce fil pouvant être rectiligne comme non rectiligne, par exemple torsadé, ou ondulé. La plus grande dimension de sa section transversale est préférentiellement inférieure à 5 mm, plus préférentiellement inférieure à 3 mm.

[0172] Ce fil ou cette fibre peut prendre toute forme connue, il peut s'agir par exemple d'un

monofilament élémentaire de diamètre important (par exemple et de préférence égal ou supérieur à 50 μm), d'une fibre multifilamentaire (constituée d'une pluralité de filaments élémentaires de faible diamètre, typiquement inférieur à 30 μm), d'un retors ou câblé textile formé de plusieurs fibres ou monofilaments textiles retordus ou câblés ensemble, ou encore

5 d'un assemblage, un groupe, une rangée de fils ou fibres tels que par exemple une bande ou bandelette comportant plusieurs de ces monofilaments, fibres, retors ou câblés regroupés ensemble, par exemple alignés selon une direction principale, rectiligne ou pas.

[0173] Les matériaux textiles peuvent être en matière organique ou polymérique, comme en matière inorganique.

10 **[0174]** A titre d'exemples de matières inorganiques, on citera le verre, le carbone.

[0175] L'invention est préférentiellement mise en œuvre avec des matériaux en matière polymérique, du type thermoplastique comme non thermoplastique.

[0176] A titre d'exemples de matières polymériques du type non thermoplastique, on citera par exemple l'aramide (polyamide aromatique) et la cellulose, naturelle comme artificielle,

15 telle que le coton, la rayonne, le lin, le chanvre.

[0177] A titre d'exemples de matières polymériques du type thermoplastiques, on citera préférentiellement les polyamides aliphatiques et les polyesters. Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer notamment les polyamides 4-6, 6, 6-6, 11 ou 12. Parmi les polyesters, on peut citer par exemple les PET (polyéthylène téréphthalate), PEN

20 (polyéthylène naphthalate), PBT (polybutylène téréphthalate), PBN (polybutylène naphthalate), PPT (polypropylène téréphthalate), PPN (polypropylène naphthalate).

[0178] Par métallique, on entend par définition un ou des éléments filaires constitués majoritairement (c'est-à-dire pour plus de 50% de sa masse) ou intégralement (pour 100% de sa masse) d'un matériau métallique. De préférence, le matériau métallique est l'acier,

25 plus préférentiellement en acier perlitique (ou ferrito-perlitique) au carbone comprenant avantageusement entre 0,4% et 1,2% en masse de carbone.

[0179] L'élément de renfort métallique peut être un monofilament, un câble comprenant plusieurs monofilaments métalliques ou un câble multi-torons comprenant plusieurs câbles alors appelés torons.

30 **[0180]** Dans le cas préféré où l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments métalliques ou plusieurs torons, les monofilaments métalliques ou les torons sont assemblés par retordage ou par câblage. On rappelle qu'il existe deux techniques possibles d'assemblage:

– soit par retordage : les monofilaments métalliques ou les torons subissent à la fois

35 une torsion collective et une torsion individuelle autour de leur propre axe, ce qui génère un couple de détorsion sur chacun des monofilaments ou torons ;

– soit par câblage: les monofilaments métalliques ou les torons ne subissent qu'une torsion collective et ne subissent pas de torsion individuelle autour de leur propre axe.

[0181] De façon optionnelle, l'élément de renfort comprend plusieurs monofilaments et est du type gommé in situ, c'est-à-dire que l'élément de renfort est gommé de l'intérieur, pendant sa fabrication même par une gomme de remplissage. De tels éléments filaires métalliques sont connus de l'homme du métier. La composition de la gomme de remplissage peut être identique ou non à la composition de caoutchouc dans laquelle l'élément de renfort est noyé.

[0182] Pneumatique

[0183] De tels pneumatiques sont par exemple ceux destinés à équiper des véhicules à moteur de type tourisme, SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment vélos, motos), avions, comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" – c'est-à-dire métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route tels qu'engins agricoles ou de génie civil –, autres véhicules de transport ou de manutention.

[0184] A titre d'exemple, la figure 1 annexée représente de manière très schématique (sans respect d'une échelle spécifique), une coupe radiale d'un pneumatique conforme à l'invention pour véhicule du type poids lourd.

[0185] Ce pneumatique 1 comporte un sommet 2 renforcé par une armature de sommet ou ceinture 6, deux flancs 3 et deux bourrelets 4, chacun de ces bourrelets 4 étant renforcé avec une tringle 5. Le sommet 2 est surmonté d'une bande de roulement non représentée sur cette figure schématique. Une armature de carcasse 7 est enroulée autour des deux tringles 5 dans chaque bourrelet 4, le retournement 8 de cette armature 7 étant par exemple disposé vers l'extérieur du pneumatique 1 qui est ici représenté monté sur sa jante 9. L'armature de carcasse 7 est de manière connue en soi constituée d'au moins une nappe renforcée par des câbles dits "radiaux", par exemple métalliques, c'est-à-dire que ces câbles sont disposés pratiquement parallèles les uns aux autres et s'étendent d'un bourrelet à l'autre de manière à former un angle compris entre 80° et 90° avec le plan circonférentiel médian (plan perpendiculaire à l'axe de rotation du pneumatique qui est situé à mi-distance des deux bourrelets 4 et passe par le milieu de l'armature de sommet 6).

[0186] Ce pneumatique 1 de l'invention a par exemple pour caractéristique qu'au moins une armature de sommet 6 et/ou son armature de carcasse 7 comporte une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

[0187] Procédé de fabrication du composé de formule W5 selon l'invention

[0188] Dans un mode de réalisation, dans une étape B préalable à l'étape C, on fait réagir :

- un réactif de formule $LG-ZE_1-[Si(ZE_3ZE_4)-O]_n-ZE_2-LG$, dans laquelle LG représente un groupe de formule $V-SO_3^-$ dans laquelle V représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué et
- un halogénure nucléophile.

5 **[0189]** Un halogénure nucléophile peut par exemple être un halogénure de lithium ou bien un halogénure d'hydrogène.

[0190] Dans un mode de réalisation, dans une étape A préalable à l'étape B, on fait réagir :

- un réactif de formule $HO-ZE_1-[Si(ZE_3ZE_4)-O]_n-ZE_2-OH$, et
- un réactif de formule $V-SO_2-Hb$ dans laquelle V représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué et Hb représente un halogène.

10 **[0191]** Avantagement, V représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcényle, de préférence V représente un radical monovalent alkyl et plus préférentiellement méthyle.

15

[0192] Procédé de fabrication de la composition de caoutchouc

[0193] Le procédé de fabrication décrit précédemment et ci-après permet de fabriquer la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention.

20 **[0194]** La composition de caoutchouc peut être fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C,
- 25 - suivie d'une seconde phase de travail mécanique (phase dite "productive") jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation.

[0195] Dans un premier mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

- 30 - incorporer à un élastomère, au cours d'une première étape, une charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 110°C ;
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, un système de réticulation, le polyphénol aromatique et le composé de formule **W5**, et éventuellement l'aldéhyde additionnel;
- 35

- malaxer le tout à une température inférieure à 110°C.

[0196] A titre d'exemple, la phase non-productive est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires (élastomère diénique, charge renforçante,...), puis dans un deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les autres additifs, éventuels agents de recouvrement de la charge ou de mise en œuvre complémentaires, à l'exception du système de réticulation, du polyphénol aromatique et du composé de formule **W5**, et éventuellement de l'aldéhyde additionnel. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min.

[0197] Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, maintenu à basse température (par exemple entre 40°C et 100°C), le système de réticulation, le composé de formule **W5**, et éventuellement l'aldéhyde additionnel, et le polyphénol aromatique. L'ensemble est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

[0198] La composition ainsi obtenue à l'état cru peut ensuite être mise en forme, par exemple calandree, par exemple sous la forme d'une feuille, d'une plaque notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication d'un pneumatique.

[0199] Puis, après une éventuelle étape d'assemblage entre elles de plusieurs compositions mises en forme de nappes ou de bandes sous la forme d'un composite ou d'une ébauche crue de pneumatique, on procède à une étape de vulcanisation de la composition, du composite ou de l'ébauche durant laquelle on réticule la résine phénol-aldéhyde à base du polyphénol aromatique et du composé de formule **W5**, et éventuellement de l'aldéhyde additionnel. On réalise l'étape de vulcanisation à une température supérieure ou égale à 120°C, de préférence supérieure ou égale à 140°C. On obtient la composition à l'état cuit.

[0200] Dans un deuxième mode de réalisation, le procédé comporte les étapes suivantes :

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

[0201] L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière des exemples de réalisation qui suivent.

[0202] Exemples de réalisation de l'invention et essais comparatifs

[0203] Ces essais démontrent que :

- la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention est largement augmentée par rapport à une composition de caoutchouc dépourvue de résine renforçante ;

- la rigidité de la composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention peut être améliorée par rapport à une composition de caoutchouc utilisant une résine renforçante classique à base d'un accepteur de méthylène avec l'HMT ou l'H3M en tant que donneur de méthylène ;

- le maintien de la rigidité de la composition de caoutchouc selon l'invention aux températures élevées, en particulier pour des températures allant jusqu'à 150°C, est supérieur dans tous les modes de réalisation, à celui des compositions de caoutchouc dépourvues de résine renforçante;

- la fluidité de la composition comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'un composé selon l'invention est améliorée par rapport à celle d'une composition comprenant un polyphénol aromatique et un aldéhyde présentant une structure non conforme à l'invention;

- la résine phénol-aldéhyde à base du composé de formule **W5** est dépourvue de formaldéhyde et n'en génère pas lors de sa formation.

[0204] Pour cela, plusieurs compositions de caoutchouc, notées ci-après T0, T1 et T2 et I1 ont été préparées comme indiqué précédemment et sont rassemblées dans le tableau 1 annexé ci-après. Les aldéhydes des compositions T1 et T2 ne sont pas conformes à l'invention contrairement à la composition I1 dont le composé de formule **W5** est conforme à l'invention.

[0205] Toutes les compositions T0 à T2 et I1 ont une partie commune dans leurs formulations (exprimées en pce, parties en poids pour cent parties d'élastomère): 100 pce de caoutchouc naturel, 75 pce de noir de carbone N326, 1,5 pce de N-1, 3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine, 1,5 pce d'acide stéarique, 5 pce de ZnO, 1 pce de N-tertiarybutyl-2-benzothiazole sulfamide et 2,5 pce de soufre insoluble 20H.

[0206] La composition T0 ne comprend aucune résine renforçante ajoutée à cette partie commune.

[0207] En plus de la partie commune, la composition T1 comprend une résine renforçante à base d'hexa-méthylènetétramine (1,6 pce) et d'une résine phénolique pré-condensée (4 pce). La composition T1 représente une composition classique de l'état de la technique présentant une rigidité supérieure à celle de la composition T0.

[0208] En plus de la partie commune, la composition T2 comprend une résine phénol-

aldéhyde à base de phloroglucinol et de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde. La composition T2 comprend 14 pce de phloroglucinol et 4,85 pce de 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

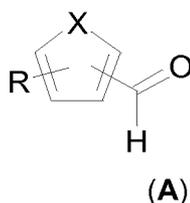
[0209] En plus de la partie commune, à l'état cru, la composition de caoutchouc I1 comprend:

- 5 - au moins un polyphénol aromatique, et
- au moins un composé de formule **W5** conforme à l'invention.

[0210] En plus de la partie commune, à l'état cuit, la composition de caoutchouc I1 comprend une résine phénol-aldéhyde à base :

- d'au moins un polyphénol aromatique, et
- 10 - d'au moins un composé de formule **W5** conforme à l'invention.

[0211] Le polyphénol aromatique de la composition de caoutchouc I1 est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, le 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone et les mélanges de ces composés. Le polyphénol aromatique de la composition I1 comprend un unique noyau aromatique, ici benzénique, porteur de trois, et seulement trois, groupes –O-H en position méta l'un par rapport à l'autre. Le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué. En particulier, les deux positions ortho de chaque groupe –O-H sont non substituées. Enfin, en plus de la partie commune, la résine de la composition I1 est, en plus du composé de formule **W5**, à base d'un aldéhyde additionnel, préférentiellement aromatique, choisi dans le groupe constitué par le 1,3-benzène-dicarboxaldéhyde, le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, un aldéhyde de formule **A** :



dans laquelle :

X comprend N, S ou O

25 R représente -H ou –CHO

et les mélanges de ces composés.

[0212] En l'espèce, l'aldéhyde additionnel est choisi dans le groupe constitué par le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde, le furfuraldéhyde, le 2,5-furanedicarboxaldéhyde et les mélanges de ces composés. Ici, l'aldéhyde additionnel de chaque composition I2 à I4 selon l'invention est le 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde.

[0213] la composition selon l'invention I1 comprend le polyphénol aromatique, le composé de formule **W5** et, l'aldéhyde additionnel, dans des proportions molaires indiqués dans le

tableau 1 dans la colonne intitulée ratio molaire.

[0214] Le composé selon l'invention de la composition I1 est tel que SP sépare les groupes Ar_1 et Ar_2 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 150, de préférence inférieur ou égal à 100 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 75. Le composé selon l'invention de la composition I1 est également tel que SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 , par un nombre de liaisons covalentes supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 9 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 11 et tel que SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons covalentes strictement supérieur à 15. De plus, le composé selon l'invention de la composition I1 est également tel que SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par au moins 7 liaisons simples successives, de préférence par au moins 9 liaisons simples successives, plus préférentiellement par au moins 11 liaisons simples successives et tel que SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons simples successives strictement supérieur à 15.

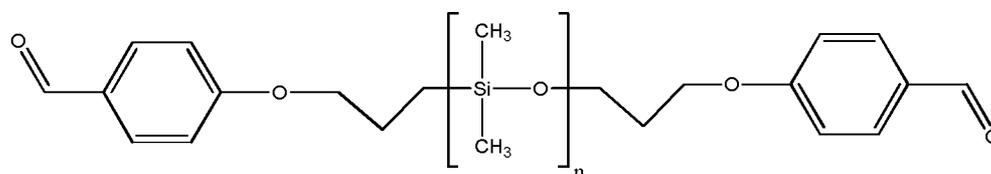
[0215] . Le composé selon l'invention de la composition I1 présente une masse molaire inférieure ou égale à 10000 g.mol^{-1} , de préférence à 5000 g.mol^{-1} , et plus préférentiellement à 2000 g.mol^{-1} .

[0216] Le composé selon l'invention de la composition I1 est tel que chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est un noyau benzénique. Le reste de chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est non substitué.

[0217] Le groupe SP et le groupe CHO sont situés en position para l'un par rapport à l'autre sur chaque noyau aromatique Ar_1 et Ar_2 .

[0218] Le composé de formule **W5** de la composition I1 est tel que SP représente un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux polysilicone. Ici, le radical est divalent.

[0219] Le composé de formule **W5** de la composition I1 est de formule **W5** dans laquelle $Y_1=Y_2=O$, chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente un radical divalent alkylène linéaire, en l'espèce propylène, chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente un radical monovalent alkyl, en l'espèce méthyl. Le composé de formule **W5** de la composition I1 présente la formule **SP52** suivante :



(SP52)

avec n compris entre 5 et 9.

[0220] Le composé **SP52** est préparé à partir d'un polydiméthylsiloxane diol (PDMS diol).

[0221] Ainsi, dans une première étape A, on fait réagir :

- un réactif de formule $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-[\text{Si}(\text{MeMe})-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, et
- un réactif de formule $\text{Me}-\text{SO}_2-\text{Cl}$.

[0222] En l'espèce, dans cette première étape A, on fait réagir un PDMS diol présentant une masse molaire entre 600 et 850 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Référence ABCR GmbH AB146673 – CAS 104780-66-7) et le chlorure de méthanesulfonyle (CAS 124-63-0) en présence d'une base organique, ici la triéthylamine dans un solvant organique, ici le dichlorométhane. Ainsi, par exemple, dans un ballon bicol sont introduits 36.5 g de PDMS diol (cas104780-66-7), 10.1 g (2.4 eq) de triéthylamine (CAS 121-44-8) dans 500 mL de dichlorométhane. On refroidit le milieu réactionnel (0°C) et on ajoute ensuite goutte à goutte 10.5 g (2.2 eq) de chlorure de mésyle (CAS 124-63-0) sous flux d'argon. Le ballon est équipé d'un réfrigérant, puis le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 1 heure. La fin de la réaction est caractérisée par RMN ^1H . Une fois la synthèse terminée on ajoute 500 mL de dichlorométhane. On effectue une extraction aqueuse acide (HCl 0.5 M) pour éliminer la triéthylamine en excès puis un lavage à l'eau. On sèche sur Na_2SO_4 on filtre et on évapore sous vide à 60°C sous 2mBar. On obtient un liquide marron avec un rendement de 95%.

[0223] Puis, dans une deuxième étape B, on fait réagir :

- un réactif de formule $\text{Me}-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_3-[\text{Si}(\text{MeMe})-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)_3-\text{OS}-\text{Me}$ et
- un halogénure nucléophile, ici LiBr.

[0224] En l'espèce, dans cette deuxième étape B, on substitue les groupements mésylates par des groupes halogénures, ici des bromures en faisant réagir le PDMS diol substitué avec du bromure de lithium (CAS 7550-35-8) dans un solvant organique. Ainsi, par exemple, dans un ballon monocol sont introduits 38 g de PDMS dimésylé, 12.8 g (4 eq) de LiBr (CAS 7550-35-8), et 500 mL de N,N-diméthylformamide. Le ballon est équipé d'un réfrigérant, puis le mélange est placé sous agitation magnétique à 100°C pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante, 1000 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés au mélange. Cinq extractions aqueuses sont alors effectuées afin d'éliminer le LiBr. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis l'acétate d'éthyle est éliminé par évaporation sous vide à 60°C sous 2mBar. Le produit final est un liquide marron obtenu avec un rendement de 86%.

[0225] Enfin, dans une troisième étape C, on fait réagir :

- un réactif de formule $\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-[\text{Si}(\text{MeMe})-\text{O}]_n-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$, et
- le 4-hydroxybenzaldehyde.

[0226] En l'espèce, dans cette troisième étape C, on fait réagir le produit intermédiaire dibromé et le 4-hydroxybenzaldehyde (CAS 123-08-0) en présence d'une base minérale dans un solvant organique. Ainsi, par exemple, dans un ballon monocol sont introduits 33 g de PDMS dibromé, 8.41 g (2.10 eq) de 4-hydroxybenzaldehyde, 38 g (4 eq) de carbonate de

potassium et 300 mL de N,N-diméthylformamide. Le ballon est équipé d'un réfrigérant, puis le mélange est placé sous agitation magnétique à 110°C pendant 4 heures. Après refroidissement à température ambiante, 500 mL d'acétate d'éthyle sont ajoutés au mélange. Cinq extractions aqueuses sont alors effectuées afin d'éliminer le 4-hydroxybenzaldéhyde et le carbonate de potassium en excès, ainsi que le N,N-diméthylformamide. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis l'acétate d'éthyle est éliminé par évaporation sous vide à 60°C sous 2mBar. On obtient le composé **SP52** sous la forme d'un liquide jaune avec un rendement de 96%.

[0227] L'indice de benzaldéhyde est titré de façon connue par l'homme du métier par RMN ¹H (CDCl₃) en comparant le multiplet à 6.89 ppm correspondant aux 2H de la double liaison C=C du diéthyl fumarate et le multiplet à 7.73 ppm correspondant aux 2 protons aromatiques de chaque benzaldéhyde d'une masse connue de composé **SP52** à titrer. L'indice de benzaldéhyde du composé **SP52** est égal à 2,16.

[0228] Le spectre RMN ¹H du composé **SP52** est représenté sur la figure 4A (RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) : 9.80 (2H, s), 7.73 (4H, m), 6.89 (4H, m), 3.93 (4H, m), 1.78 (4H, m), 0.56 (4H, m), 0.01 (6H + 6H_n, m)).

[0229] Essais comparatifs

[0230] Dans une première étape, on a incorporé à un élastomère la charge renforçante, en malaxant thermomécaniquement le tout, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C. Puis on a refroidit l'ensemble à une température inférieure à 110°C. Ensuite, on a incorporé, au cours d'une seconde étape, le système de réticulation, le phénol/polyphénol aromatique, et le donneur de méthylène/composé de formule **W5** et éventuellement l'aldéhyde additionnel. A l'issue de cette seconde étape, on a caractérisé la fluidité. On a également chauffé le mélange à 150°C jusqu'à l'obtention du couple rhéométrique maximum afin de vulcaniser la composition et réticuler la résine phénol-aldéhyde. Puis, on a réalisé une caractérisation de la rigidité à 23°C de la composition lors d'un essai en traction.

[0231] Caractérisation de la rigidité à haute température – Couple rhéométrique maximum

[0232] Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la vulcanisation et de la réticulation de la résine phénol-aldéhyde. On a représenté sur la figure 2B les courbes représentant l'évolution du couple rhéométrique de la composition I1 ainsi que celles représentant l'évolution du couple rhéométrique des compositions T0, T1 et T2.

[0233] Plus le couple rhéométrique maximum C_{max} est élevé, plus la composition présente une rigidité pouvant être maintenue à haute température.

[0234] Caractérisation de la rigidité à 23°C – Essai de traction

5 **[0235]** Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme ASTM D 412 de 1998 (éprouvette C). On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants dits "nominaux" (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (noté "MA10"). Toutes ces mesures de traction sont effectuées
10 dans les conditions normales de température et d'hygrométrie, selon la norme ASTM D 1349 de 1999 et reportées dans le tableau 1.

[0236] Caractérisation de la fluidité - Plasticité Mooney

[0237] La plasticité Mooney est réalisée en utilisant un consistomètre selon la norme ASTM
15 D 1646-99. La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : le mélange cru est moulé dans une enceinte cylindrique chauffée à une température donnée, usuellement 100°C. Après une minute de préchauffage, un rotor de type L tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours par minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM = 0,83 Newton.mètre). Cette mesure est réalisée moins de 24h après la
20 fabrication de la composition de caoutchouc. Plus la plasticité Mooney est faible, plus la composition est fluide.

[0238] Tout d'abord, les résultats du tableau 1 montrent que l'utilisation d'un polyphénol
25 aromatique et de l'aldéhyde (4) dans la composition témoin T2 permet d'obtenir une rigidité à 23°C bien plus élevée que celle d'une composition dépourvue de résine renforçante (T0) mais également que celle d'une composition comprenant une résine renforçante de l'état de la technique (T1). Toutefois, la composition T2 présente une fluidité relativement faible de sorte que la mise en forme de la composition de caoutchouc dans des conditions
30 industrielles classiques est gênée.

[0239] Contrairement à la composition T1, la composition selon l'invention I1 présente une rigidité à 23°C équivalente voire supérieure à celle de la composition T1. De plus, à l'inverse de T1, la composition I1 ne produit pas de formaldéhyde au cours de sa vulcanisation.

[0240] La composition selon l'invention I1 présente une fluidité relativement élevée et
35 significativement inférieure à celle de la composition T2. La composition selon l'invention I1 présente également une rigidité significativement supérieure à celle des compositions T0, T1 et T2.

[0241] La composition selon l'invention I1 présente une tenue de la rigidité à des températures élevées (Cmax) améliorée par rapport aux tenues de la composition T0. De plus, la composition selon l'invention I1 présente une tenue de la rigidité à des températures élevées (Cmax) équivalente à celle de la composition T2.

5

[0242] L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation décrits précédemment.

[0243] Dans d'autres modes de réalisation non présents dans le tableau 1, on pourra envisager des polyphénols aromatiques comprenant plusieurs noyaux aromatiques, par exemple benzéniques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre. Les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H de chaque noyau aromatique sont non substituées.

10

[0244] Dans d'autres modes de réalisation, on pourra également exploiter des composés dans lesquels SP sépare les groupes Ar₁, Ar₂ par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

15

[0245] Dans certains autres modes de réalisation, SP sépare les groupes Ar₁, Ar₂ par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

[0246] Dans certains modes de réalisation, la masse molaire du composé pourra être inférieure ou égale à 500 g.mol⁻¹.

20

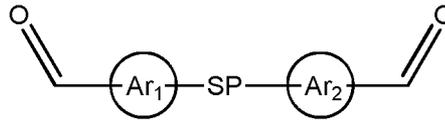
Tableau 1

Composition	Phénol	Donneur de méthylène	Aldéhyde additionnel	Quantités (pce)	Mooney	MA10 (MPa)	Cmax dN.m	/
T0	/	/	/	0/0/0	<50	7,4	16	/
T1	(1)	(2)	/	1,6/4/0	<60	16,5	44	/
Composition	Polyphénol aromatique	Aldéhyde	Aldéhyde additionnel	Ratio molaire	Mooney	MA10 (MPa)	Cmax dN.m	/
T2	(3)	(4)	/	1/0,3/0	100	24,8	26	/
Composition	Polyphénol aromatique	Composé de formule W5	Aldéhyde additionnel	Ratio molaire	Mooney	MA10 (MPa)	Cmax dN.m	Figures
I1	(3)	SP52	(4)	1/0,1/0,2	<80	35,8	27	2A, 2B

- (1) Résine précondensée SRF 1524 (de la société Schenectady ; diluée à 75%) ;
(2) Hexa-méthylène-tétramine (de la société Sigma-Aldrich ; de pureté $\geq 99\%$) ;
(3) Phloroglucinol (de la société Alfa Aesar ; de pureté 99%) ;
(4) 1,4-benzène-dicarboxaldéhyde (de la société ABCR ; de pureté 98%) ;

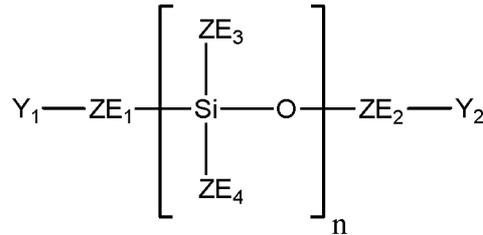
Revendications

1. Composé, **caractérisé en ce qu'il** présente une formule **W5** :

**(W5)**

dans laquelle :

- chaque groupe Ar_1 et Ar_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un noyau aromatique, éventuellement substitué;
- SP est un groupe de liaison reliant au moins les groupes Ar_1 et Ar_2 entre eux, SP séparant les groupes Ar_1 et Ar_2 par au moins 2 liaisons covalentes ; et
- SP représentant un radical polysilicone de formule Z_5 :

**(Z5)**

dans lequel :

- n est supérieur ou égal à 1 et de préférence supérieur ou égal à 2 ;
- Y_1 et Y_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe CH_2 , un groupe $\text{C}=\text{O}$, un groupe $\text{S}=\text{O}$ et un groupe SO_2 , de préférence, dans le groupe constitué par l'oxygène, un groupe $\text{C}=\text{O}$, un groupe $\text{S}=\text{O}$ et un groupe SO_2 et plus préférentiellement Y_1 et Y_2 représentent chacun l'oxygène ;
- chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué ;
- et chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un radical hydrocarboné et un radical hydrocarboné substitué.

2. Composé selon la revendication précédente, dans lequel chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, arylène, arylalkylène, alkylarylène, cycloalkylène, alcénylène, AL-AR-AL avec AL représentant des radicaux monovalents alkyl et AR représentant un groupe aryl, AR-AL-AR avec AR représentant des radicaux monovalents

aryl et AL représentant un groupe alkyl, de préférence dans le groupe constitué par les radicaux alkylène, AL-AR-AL avec AL représentant des radicaux monovalents alkyl et AR représentant un groupe aryl, AR-AL-AR avec AR représentant des radicaux monovalents aryl et AL représentant un groupe alkyl et plus préférentiellement chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente un radical divalent alkylène et encore plus préférentiellement chaque radical ZE_1 , ZE_2 représente un radical divalent alkylène linéaire.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcényle, et plus préférentiellement chaque radical ZE_3 , ZE_4 représente un radical monovalent alkyl.

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

5. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 , par un nombre de liaisons covalentes supérieur ou égal à 7, de préférence supérieur ou égal à 9 et plus préférentiellement supérieur ou égal à 11.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons covalentes inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons covalentes strictement supérieur à 15.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par au moins 7 liaisons simples successives, de préférence par au moins 9 liaisons simples successives, plus préférentiellement par au moins 11 liaisons simples successives.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons simples successives inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel SP sépare les groupes Ar_1 , Ar_2 par un nombre de liaisons simples successives strictement supérieur à 15.

11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le reste de chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est non substitué.

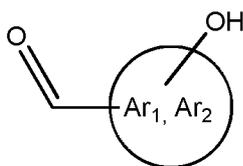
12. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel chaque noyau aromatique Ar_1 , Ar_2 est substitué respectivement par au moins un groupe K_1 , K_2 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent hydrocarboné et un radical monovalent hydrocarboné substitué, de préférence chaque groupe K_1 , K_2 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un radical monovalent alkyle ou un radical monovalent O-alkyle.

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

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

15. Procédé de fabrication d'un composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les noyaux Ar_1 , Ar_2 sont identiques et Y_1 , Y_2 représente chacun l'oxygène, procédé dans lequel, dans une étape C, on fait réagir :

- un réactif de formule $Ha-ZE_1-[Si(ZE_3ZE_4)-O]_n-ZE_2-Ha$ dans laquelle Ha représente un halogène, et



- un réactif de formule

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel, dans une étape B préalable à l'étape C, on fait réagir :

- un réactif de formule $LG-ZE_1-[Si(ZE_3ZE_4)-O]_n-ZE_2-LG$, dans laquelle LG représente un groupe de formule $V-SO_3^-$ dans laquelle V représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué et
- un halogénure nucléophile.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel, dans une étape A préalable à l'étape B, on fait réagir :

- un réactif de formule $HO-ZE_1-[Si(ZE_3ZE_4)-O]_n-ZE_2-OH$, et
- un réactif de formule $V-SO_2-Hb$ dans laquelle V représente un radical monovalent hydrocarboné ou un radical monovalent hydrocarboné substitué et Hb représente un halogène.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, dans lequel V représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les radicaux alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, cycloalkyle, alcényle, de préférence V représente un radical monovalent alkyl et plus préférentiellement méthyle.

19. Utilisation d'un composé selon l'une quelconques des revendications 1 à 14, dans une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé pour augmenter la rigidité de la composition de caoutchouc.

5 20. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour augmenter la fluidité d'une composition de caoutchouc à l'état cru comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

10 21. Utilisation d'un composé selon l'une quelconques des revendications 1 à 14, pour maintenir la rigidité avec l'augmentation de la température d'une composition de caoutchouc comprenant une résine phénol-aldéhyde à base d'au moins un polyphénol aromatique et d'au moins le composé.

15 22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend au moins un noyau aromatique porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H étant non substituées.

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

20 24. Utilisation selon la revendication 22 ou 23, dans laquelle les deux positions ortho de chaque groupe -O-H du polyphénol aromatique sont non substituées.

25 25. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans laquelle le reste du noyau aromatique du polyphénol aromatique est non substitué.

26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, dans laquelle le polyphénol aromatique comprend plusieurs noyaux aromatiques, au moins deux d'entre eux étant chacun porteur d'au moins deux groupes -O-H en position méta l'un par rapport à l'autre, les deux positions ortho d'au moins un des groupes -O-H d'au moins un noyau aromatique étant non substituées.

30 27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 26, dans laquelle le ou chaque noyau aromatique du polyphénol aromatique est un noyau benzénique.

28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans laquelle le polyphénol aromatique est une résine pré-condensée à base :

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

- d'au moins un composé comprenant au moins une fonction aldéhyde.

29. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans laquelle le polyphénol aromatique est choisi dans le groupe constitué par le résorcinol, le phloroglucinol, le 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényl sulfide, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone et les mélanges de ces composés, de préférence le polyphénol aromatique est le phloroglucinol.

5

1/2

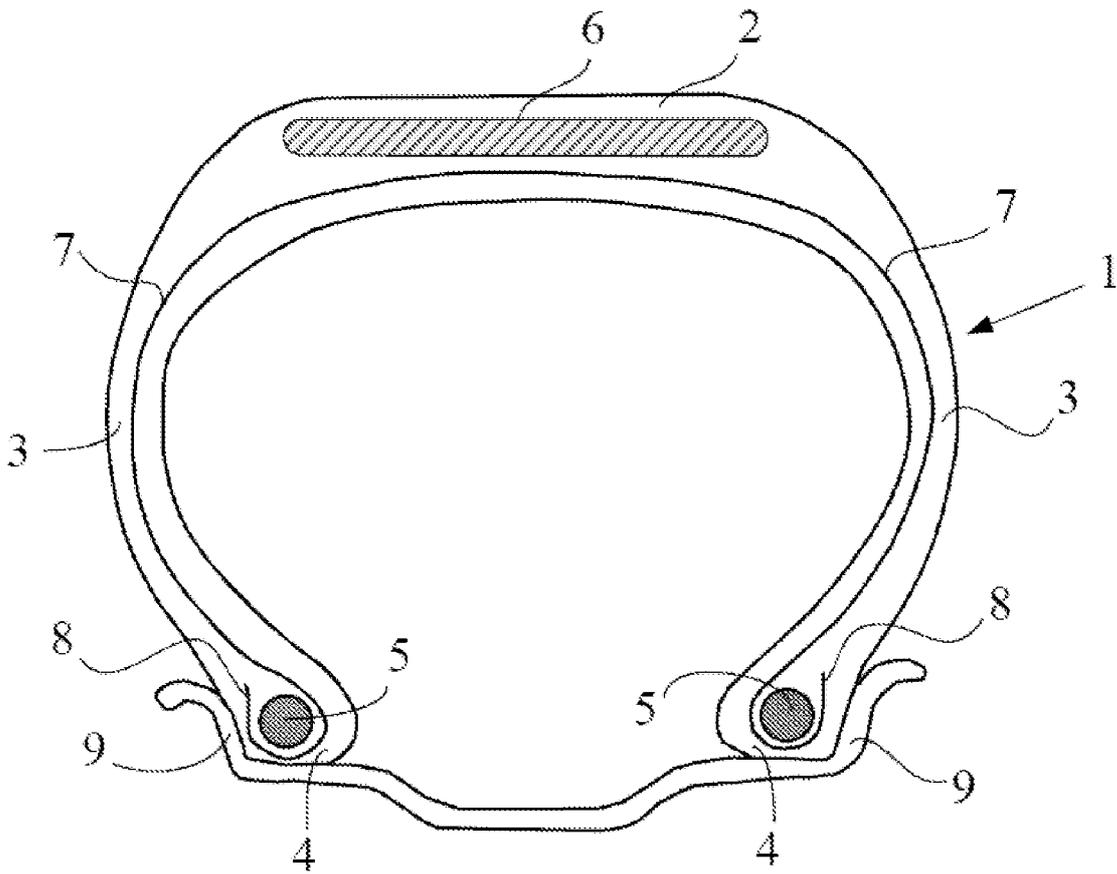


Fig. 1

2/2

Fig. 2A

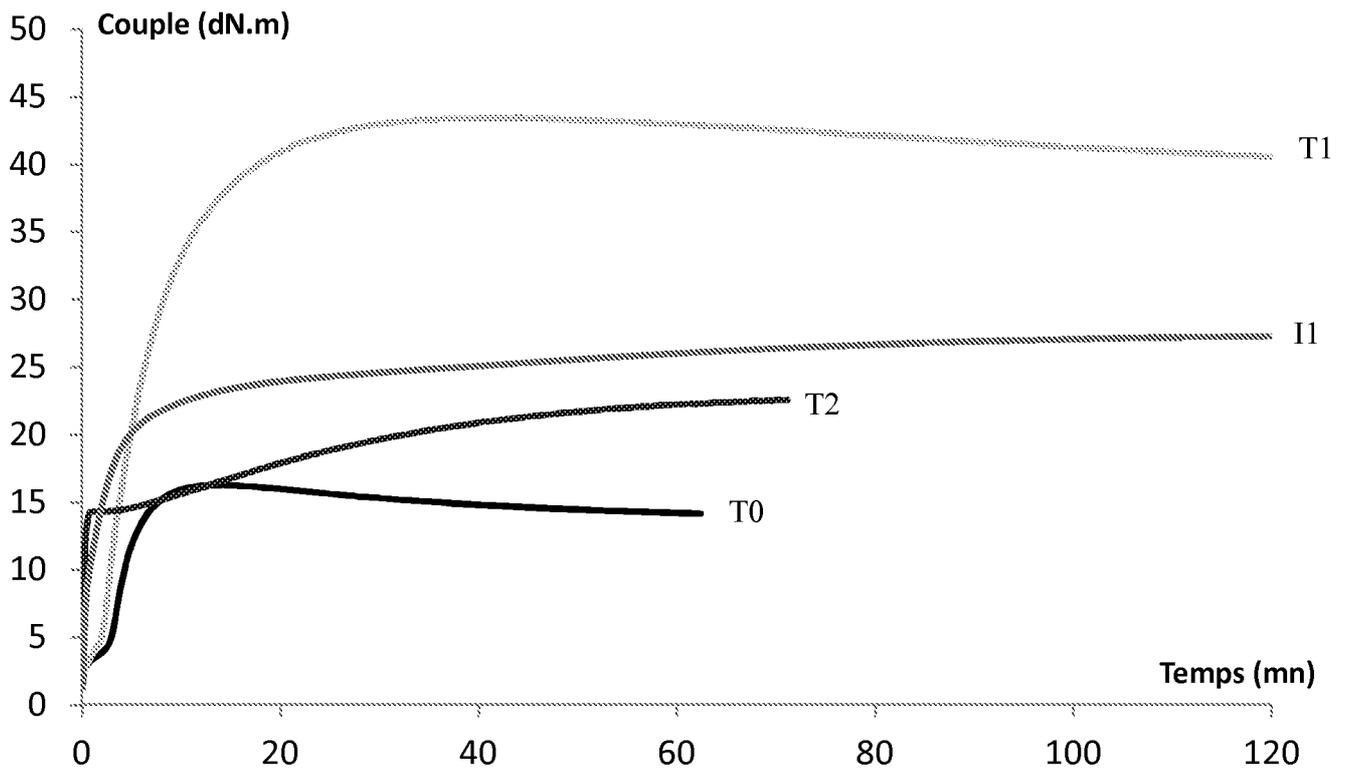
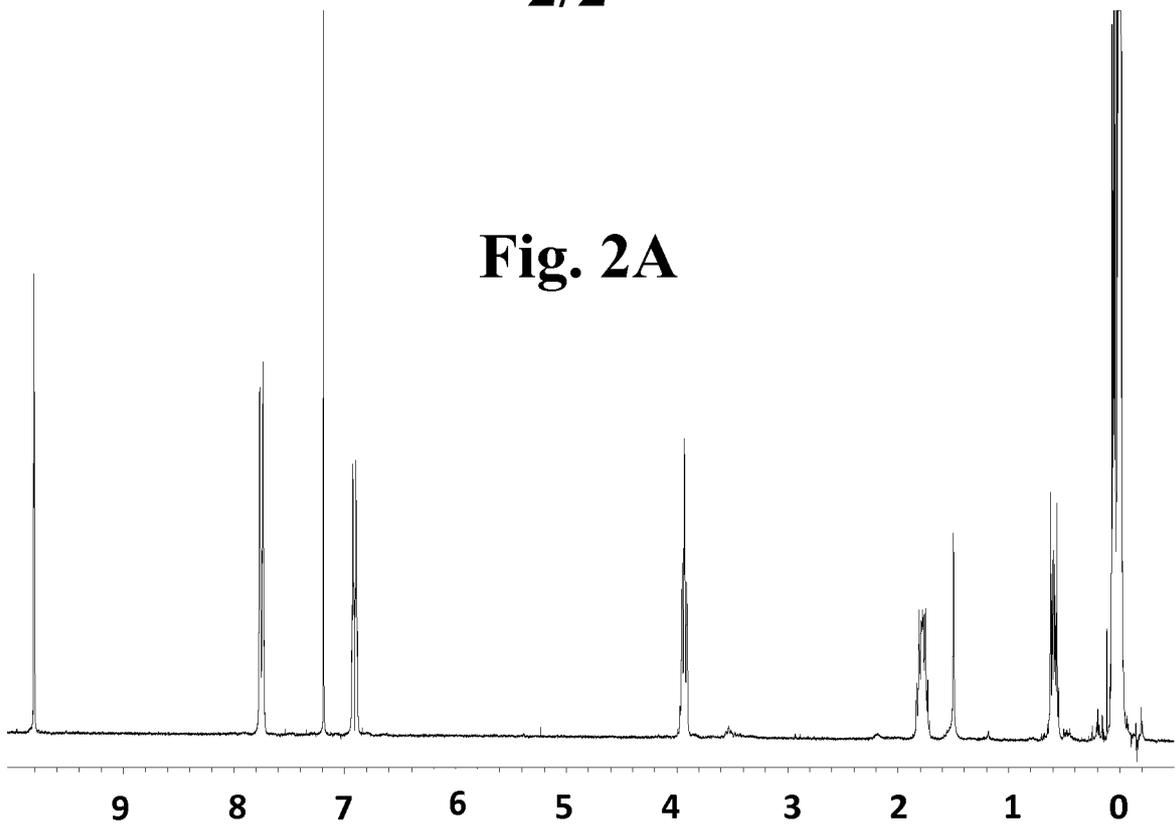


Fig. 2B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L61/12 C08G8/04 C08J3/24 C08J5/04 B60C1/00
 C08L7/00 C08L9/00 C07F7/08 C08L83/06
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08G C08L C08J B60C C07C 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 August 2015 (2015-08-13) claims 1,21 page 26, tableau 1, exemple C-1; the whole document	1-29
X	TAKASHI ONO ET AL: "Soft-to-hard transformation of the mechanical properties of dynamic covalent polymers through component incorporation", CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 1, 1 January 2007 (2007-01-01), page 46, XP55125869, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b612035k figure 1; compound M3	1,3-6,8,9,11,13,14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 March 2017	Date of mailing of the international search report 03/04/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Seelmann, Marielle

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/053328

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S.FUJII ET AL.: "Structural and functional evolution of a library of constitutional dynamic polymers driven by alkali ion recognition", ANGEW.CHEM.INT.ED., vol. 48, 23 July 2009 (2009-07-23), pages 7635-7638, XP002768377, schéma 1; compound A1Si -----	1,3-6,8, 9,14
X	M.J.ISAACMAN ET AL.: "Rapid metal-free macromolecular coupling via in situ nitrile oxide-activated alkene cycloaddition", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A:POLYMER CHEMISTRY, vol. 52, 25 August 2014 (2014-08-25), pages 3134-3141, XP002768378, schéma 2, page 3138 et synthèses en page 3136; compound 3 et 4 -----	1,3-6,8, 9,11,13, 14
Y	US 5 039 725 A (NAKAMURA TSUTOMU [JP] ET AL) 13 August 1991 (1991-08-13) the whole document -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015118042	A1	13-08-2015	
		CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		WO 2015118042 A1	13-08-2015

US 5039725	A	13-08-1991	
		JP H0643535 B2	08-06-1994
		JP H02199147 A	07-08-1990
		US 5039725 A	13-08-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053328

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L61/12 C08G8/04 C08J3/24 C08J5/04 B60C1/00 C08L7/00 C08L9/00 C07F7/08 C08L83/06 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L C08J B60C C07C 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
Y	WO 2015/118042 A1 (MICHELIN & CIE [FR]; MICHELIN RECH TECH [CH]) 13 août 2015 (2015-08-13) revendications 1,21 page 26, tableau 1, exemple C-1; le document en entier				1-29
X	----- TAKASHI ONO ET AL: "Soft-to-hard transformation of the mechanical properties of dynamic covalent polymers through component incorporation", CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 1, 1 janvier 2007 (2007-01-01), page 46, XP55125869, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b612035k figure 1; composé M3 ----- -/--				1,3-6,8, 9,11,13, 14
<input checked="" 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 23 mars 2017			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/04/2017		
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, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Seelmann, Marielle		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>S.FUJII ET AL.: "Structural and functional evolution of a library of constitutional dynamic polymers driven by alkali ion recognition", ANGEW.CHEM.INT.ED., vol. 48, 23 juillet 2009 (2009-07-23), pages 7635-7638, XP002768377, schéma 1; composé AlSi</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-6,8,9,14
X	<p>M.J.ISAACMAN ET AL.: "Rapid metal-free macromolecular coupling via in situ nitrile oxide-activated alkene cycloaddition", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A:POLYMER CHEMISTRY, vol. 52, 25 août 2014 (2014-08-25), pages 3134-3141, XP002768378, schéma 2, page 3138 et synthèses en page 3136; composé 3 et 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-6,8,9,11,13,14
Y	<p>US 5 039 725 A (NAKAMURA TSUTOMU [JP] ET AL) 13 août 1991 (1991-08-13) le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053328

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015118042 A1	13-08-2015	CN 105939846 A	14-09-2016
		EP 3102406 A1	14-12-2016
		FR 3017133 A1	07-08-2015
		WO 2015118042 A1	13-08-2015

US 5039725 A	13-08-1991	JP H0643535 B2	08-06-1994
		JP H02199147 A	07-08-1990
		US 5039725 A	13-08-1991
