

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/003731 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10M 173/02 (2006.01) **B29C 33/64** (2006.01)
B29D 30/06 (2006.01) **C10M 107/50** (2006.01)
B29C 37/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/001343

(22) Date de dépôt international : 14 juin 2006 (14.06.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0506633 29 juin 2005 (29.06.2005) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93300
Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **BREUNIG,
Stefan** [FR/FR]; 13, rue Neuve, F-38200 Villette de Vienne
(FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon - BP 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

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

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

(54) Title: SILOXANE-BASED COMPOSITION WHICH IS INTENDED FOR TYRE MOULDING/STRIPPING

(54) Titre : COMPOSITION À BASE DE SILOXANE DESTINÉE AU MOULAGE-DÉMOULAGE DE PNEUMATIQUES

(57) Abstract: The invention relates to compositions in the form of silicone oil emulsions which are intended to be applied to curing
bladders as a mould-release agent during tyre production.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions sous forme d'émulsion d'huile silicone destinées ô être appliquées
sur les vessies de vulcanisation en tant que qu'agent démoulant lors de la fabrication de pneumatiques.



WO 2007/003731 A1

Composition à base de siloxane destinée au moulage-démoulage de pneumatiques.

La présente invention concerne des compositions sous forme d'émulsion d'huile silicone destinées à être appliquées sur les vessies de vulcanisation et/ou sur les bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques, pour faciliter le moulage-démoulage lors de la fabrication de pneumatiques.

L'invention concerne en particulier une application en tant que composition lubrifiante particulièrement appropriée à la lubrification des vessies de vulcanisation utilisées lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.

L'invention concerne également les vessies de vulcanisation revêtues d'une composition lubrifiante et/ou d'un primaire d'accrochage selon l'invention ainsi que les bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques revêtus de ladite composition lubrifiante.

Selon deux autres de ses aspects, l'invention concerne un procédé de préparation des compositions lubrifiantes de l'invention ainsi que l'utilisation desdites compositions lubrifiantes pour la lubrification des vessies de vulcanisation.

Les pneumatiques en caoutchouc pour véhicules sont habituellement fabriqués en moulant et en vulcanisant une enveloppe crue, ou non vulcanisée et non façonnée, dans une presse de moulage dans laquelle l'enveloppe crue est pressée vers l'extérieur contre la surface d'un moule au moyen d'une vessie dilatable par un fluide interne. Par ce procédé, l'enveloppe crue est façonnée contre la surface externe du moule qui définit le dessin de la bande de roulement de l'enveloppe et la configuration des flancs. Par chauffage, l'enveloppe est vulcanisée. En général, la vessie est dilatée par la pression interne fournie par un fluide tel qu'un gaz chaud, de l'eau chaude et/ou de la vapeur, qui participe lui aussi au transfert de chaleur pour la vulcanisation. On laisse alors l'enveloppe refroidir un peu dans le moule, ce refroidissement étant parfois favorisé par l'introduction d'eau froide ou plus fraîche dans la vessie. Puis on ouvre le moule, on dégonfle la vessie en relâchant la pression du fluide interne et on retire l'enveloppe du moule à enveloppes. Cette utilisation des vessies de vulcanisation des enveloppes est bien connue dans la technique.

Il est admis qu'il se produit un mouvement relatif notable entre la surface de contact externe de la vessie et la surface interne de l'enveloppe au cours de la phase de dilatation de la vessie avant la vulcanisation complète de l'enveloppe. De même, il se produit également un mouvement relatif considérable entre la surface de contact externe de la vessie et la surface interne vulcanisée de l'enveloppe, après que l'enveloppe a été moulée et vulcanisée, au cours du dégonflement et de l'extraction de la vessie du pneumatique.

Si une lubrification adéquate n'est pas prévue entre la vessie et la surface interne de l'enveloppe, la vessie a généralement tendance à se gondoler, ce qui entraîne une déformation de l'enveloppe dans le moule et aussi une usure et un dépolissage excessifs de la surface de la vessie elle-même. La surface de la vessie tend également à coller sur la surface interne de l'enveloppe après la vulcanisation de l'enveloppe et au cours de la partie du cycle de vulcanisation

de l'enveloppe au cours de laquelle la vessie est dégonflée. En outre, des bulles d'air peuvent être emprisonnées entre les surfaces de la vessie et de l'enveloppe, et favoriser l'apparition de défauts de vulcanisation des enveloppes résultant d'un transfert de chaleur inadéquat.

Pour cette raison, la surface externe de la vessie ou la surface interne de l'enveloppe crue ou non vulcanisée est revêtue d'un lubrifiant approprié, parfois désigné sous le nom de "ciment de chemisage".

De nombreuses compositions de lubrifiant ont été proposées à cet effet dans la technique.

On connaît notamment les compositions lubrifiantes décrites dans la demande de brevet FR 2 494 294, lesquelles contiennent, à titre de constituants principaux, un polydiméthylsiloxane réactif présentant de préférence des groupes terminaux hydroxyle, un agent réticulant comprenant de préférence des fonctions Si-H et éventuellement un catalyseur de polycondensation.

Le brevet US 3,872,038 décrit un agent de démoulage interne pour pneumatiques à base d'une émulsion silicone et d'une charge, par exemple le mica pour assurer une bonne efficacité en échappement de l'air. A défaut d'un système réactif, une gomme silicone est utilisée pour maintenir la charge sur la surface du caoutchouc après application. Cette formulation permet de laisser s'échapper l'air qui est piégé entre la vessie et le pneu cru mais ne permet pas de procéder à plusieurs démoulages.

Usuellement, les vessies dilatables, avant d'être enduites, sur leur surface externe (celle qui vient au contact du bandage) d'une composition lubrifiante, peuvent subir un pré-traitement consistant à appliquer une couche régulière d'une composition dite primaire ou encore primaire d'accrochage.

La présente invention a donc pour objectif de proposer des compositions aqueuse lubrifiantes améliorées et présentant de surcroît d'excellentes caractéristiques de glissement et de durabilité, ce qui les rend parfaitement appropriées à la lubrification des vessies utilisées lors de la vulcanisation des bandages pneumatiques et semi-pneumatiques.

Ces compositions permettent de démouler plusieurs pneumatiques par application, d'assurer une bonne performance en lubrification, mais aussi en échappement de l'air, évitant ainsi la formation de bulles d'air emprisonnées entre les surfaces de la vessie et de l'enveloppe et par voie de conséquence l'apparition de défauts de vulcanisation des enveloppes résultant d'un transfert de chaleur inadéquat.

De manière générale, l'invention a pour objet une composition lubrifiante, sous forme d'émulsion huile dans eau, à base de polyorganosiloxane polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation comprenant :

(a) au moins un polyorganosiloxane réactif (A) comportant au moins deux groupements OH par molécule et présentant une viscosité dynamique comprise entre 50 et 3×10^6 mPa.S, de

préférence comprise entre 500 et 2×10^6 mPa.S et encore plus préférentiellement comprise entre 700 et $1,5 \times 10^6$ mPa.S à 25°C ,

(b) au moins un agent réticulant (**B**) ayant, par molécule, au moins trois motifs réactifs $\equiv \text{SiH}$;

(c) au moins un latex de polymère organique (**C**) provenant de la (co)polymérisation :

- 5 - d'au moins un monomère vinylique choisi parmi le groupe constitué par : le styrène, l'o-méthylstyrène et un vinyltoluène ;
- d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle ; et
- éventuellement d'au moins un monomère acide mono ou di-carboxylique insaturé éthylénique ;

10 (d) au moins un agent d'évacuation de l'air (**D**) tel qu'un mica, un talc ou le noir de carbone, de préférence un mica ;

(e) au moins un tensioactif (**E**) ;

(f) éventuellement au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive (**F**) présentant une viscosité dynamique de l'ordre de 50 à 100000 mPa.s à 25°C et consistant dans un

15 homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi le groupe constitué par les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles et alkylaryle ;

(g) éventuellement au moins un additif (**G**) choisi parmi le groupe constitué par : un agent épaississant polymères filmogènes, un lubrifiant complémentaire, un agent anti-friction, un agent
20 de coalescence, un agent mouillant ou dispersant, une charge minérale, un agent anti-mousse, un épaississant, un stabilisant, un agent acidifiant, un biocide et un antifongique ;

(h) éventuellement au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation, et

(i) de l'eau,

25 les quantités de tensioactif(s) et d'eau étant suffisantes pour l'obtention d'une émulsion huile-dans-eau.

Le latex de polymère organique (**C**) résulte de la (co)polymérisation en émulsion :

- d'au moins un monomère vinylique choisi parmi le groupe constitué par : le styrène, l'o-méthylstyrène et un vinyltoluène ;
- 30 - d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle ; et
- éventuellement d'au moins un monomère acide mono ou di-carboxylique insaturé éthylénique .

La préparation des latex est obtenue par une réaction de (co)polymérisation qui est réalisée
35 de manière connue en soi, en émulsion aqueuse en présence d'au moins un initiateur radicalaire avec une concentration en monomères dans le milieu réactionnel comprise généralement entre 20 et 60 % en poids. Tout type d'initiateur ou amorceur à radicaux libres habituels dans la polymérisation radicalaire peut convenir.

Des exemples d'initiateurs comprennent les hydropéroxydes tels que l'eau oxygénée, l'hydropéroxyde de diisopropylbenzène, les persulfates de sodium, de potassium ou d'ammonium, et les initiateurs cationiques comme l'azobis(isobutyronitrile).

Ces initiateurs peuvent être associés à un réducteur comme par exemple le bisulfite. La quantité se situe généralement entre 0,05 et 2 % en poids par rapport à la quantité des monomères.

La température de polymérisation, fonction de l'initiateur mis en oeuvre, est généralement comprise entre 50°C et 100°C, de préférence entre 70 et 90°C. Dans le cas où la polymérisation est effectuée en émulsion aqueuse, la stabilisation des particules est assurée, si nécessaire, par tout système de stabilisation colloïdale connu comme les émulsifiants anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques. La polymérisation peut être réalisée en continu, en discontinu ou semi-continu avec introduction d'une partie des monomères en continu et être du type 'ensemencé' ou "incremental selon toute variante connue pour l'obtention des particules de structure homogène et hétérogène.

Des exemples de Latex disponibles commercialement sont, par exemple, les copolymères styrène/acrylate d'alkyle ou styrène/acrylate d'alkyle/acide acrylique de la gamme RHODOPASS® (par exemple RHODOPAS® DS910, RHODOPAS® DS2800, RHODOPAS® DS1003, RHODOPAS® DS2818, RHODOPAS® DS2810 vendus par la société RHODIA, les latex styrène/acrylate d'alkyle de la gamme LIPATON® vendus par la société POLYMER LATEX, les copolymères styrène/acrylate d'alkyle ou styrène/acrylate d'alkyle/acide acrylique de la gamme UCAR® Latex vendus par la société DOW CHEMICAL.

D'une manière avantageuse, le latex est choisi parmi les copolymères styrène/acrylate d'alkyle ou styrène/acrylate d'alkyle/acide acrylique de la gamme RHODOPASS®.

Selon un premier mode de réalisation préférentiel, le latex de polymère organique **(C)** provient de la polymérisation :

- d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle choisi parmi le groupe constitué par: le (méth)acrylate de méthyle, - le (méth)acrylate d'éthyle ou d'hydroxyéthyle, - le (méth)acrylate de propyle ou d'hydroxypropyle, - le (méth)acrylate de butyle ou d'hydroxybutyle, et le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- d'un monomère styrène, et
- éventuellement d'au moins un monomère chois parmi le groupe constitué par : l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

Selon un deuxième mode de réalisation, le latex de polymère organique **(C)** provient de la polymérisation :

- d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle choisi parmi le groupe constitué par: le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle et le (méth)acrylate de butyle,

- d'un monomère styrène, et

5 - éventuellement d'au moins un monomère chois parmi le groupe constitué par : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide itaconique.

Selon un troisième mode de réalisation, le latex de polymère organique est choisi parmi: les copolymères styrène/acrylate de butyle/acide acrylique avec les rapports pondéraux suivants par rapport au poids total du copolymère :

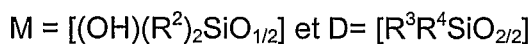
- monomère styrène : entre 25 et 55 % en poids,

- monomère acrylate de butyle : entre 74,5 et 40 % en poids, et

- monomère acide acrylique : entre 0,5 et 5 % en poids.

15 Par viscosité dynamique, on entend dans le cadre de l'invention la viscosité de type Newtonienne, c'est-à-dire la viscosité dynamique, mesurée de manière connue en soi à une température donnée, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

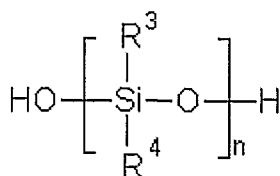
20 A titre de constituant préféré que le polyorganosiloxane réactif (**A**) comprend les motifs siloxyles suivants :



dans lesquels:

- R^2 , R^3 et R^4 sont des radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le groupe constitué par : les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 (tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle), les radicaux cycloalkyles en C_3 - C_8 (tels que par exemple cyclopentyle, cyclohexyle), les radicaux aryles en C_6 - C_{10} (tels que par exemple phényle, naphthyle) et les radicaux alkylarylènes en C_6 - C_{15} (tels que par exemple tolyles, xylyle).

30 Parmi les constituants préférés pour le polyorganosiloxane polyorganosiloxane réactif (**A**), on peut citer les polyorganosiloxanes linéaires de formule :



35 formule dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 50, R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent: un alkyle en C_1 - C_6 ; un cycloalkyle en C_3 - C_8 ; un alcényle en C_2 - C_8 ; un cycloalcényle

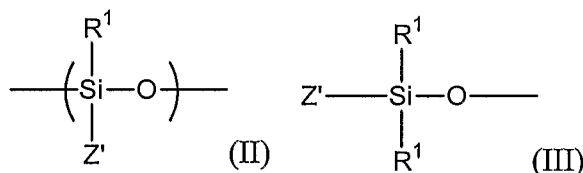
en C₅-C₈, un aryle, un alkylarylène et un arylalkylène; chacun des radicaux précités étant éventuellement substitué par un atome d'halogène (et de préférence le fluor) ou un reste cyano.

Les huiles les plus utilisées, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont celles pour lesquelles R³ et R⁴ sont indépendamment choisis parmi le groupe des radicaux constitué par : un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle, un cyclohexyle, un vinyle, un phényle, et un 3,3,3-trifluoropropyle. De manière très préférée, au moins environ 80 % en nombre de ces radicaux sont des radicaux méthyle.

Conformément à l'invention, on préférera, toutefois, partir d'huiles polyorganosiloxane **A** déjà polymérisées pour la préparation de l'émulsion, en utilisant par exemple les techniques d'émulsification de la phase silicone décrites dans FR-A-2 697 021.

Selon un mode préféré de l'invention, le polyorganosiloxane réactif (**A**) est un α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane.

L'agent réticulant (**B**) est préférentiellement choisi parmi ceux qui possèdent au moins un motif de formule (II) et qui sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- les symboles R¹, sont identiques ou différents et représentent :

un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué, ou

un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,

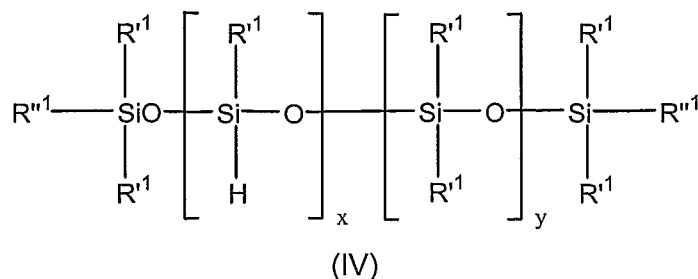
une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :

- un radical hydrogène, ou

- un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R¹, avec, par molécule, au moins trois des symboles Z' représentant H.

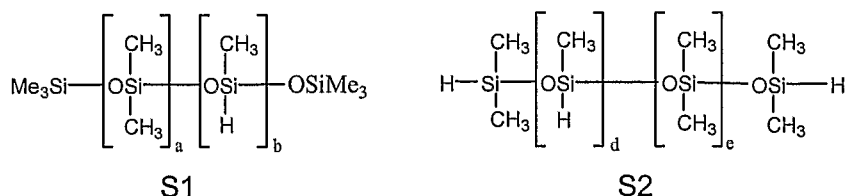
Comme exemple d'agent réticulant **(B)** on peut citer le composé de formule **(IV)** suivante :



dans laquelle :

- x représente un nombre entier ou fractionnaire variant entre 1 et 10000,
- y représente un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 10000,
- R'^1 et R''^1 représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,
- R''^1 pouvant également correspondre à l'hydrogène, et
- avec la condition selon laquelle le polyorganosiloxane comprend au moins trois motifs réactifs $\equiv\text{SiH}$

Convienient tout particulièrement à l'invention à titre d'agent réticulant **(B)** les composés suivants :



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule S1 :

$$0 \leq a \leq 10000 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 8000 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 5000, \text{ et}$$

$3 \leq b \leq 10000$ de préférence $10 \leq b \leq 100$ de préférence $30 \leq b \leq 55$

- dans le polymère de formule S2 :

$1 \leq d \leq 10000$ de préférence $20 \leq d \leq 60$, et

$0 \leq e \leq 10000$ de préférence $0 \leq e \leq 1000$

5

Dans le cadre de l'invention, on entend par "non réactive" une huile qui dans les conditions d'émulsification, de préparation de la composition lubrifiante et d'utilisation, ne réagit chimiquement avec aucun des constituants de la composition.

A titre de constituant (f) l'huile polyorganosiloxane linéaire non réactive (F) présentant une viscosité dynamique de l'ordre de 50 à 100000 mPa.s à 25°C. Comme exemple, on peut citer les polyorganosiloxanes linéaires :

- constitués le long de chaque chaîne :
 - des motifs de formule $R^5R^6SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^5)_2SiO_{2/2}$,
 - 15 • des motifs de formule $(R^6)_2SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^5)_2SiO_{2/2}$,
 - des motifs de formule $R^5R^6SiO_{2/2}$ et des motifs de formule $(R^6)_2SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^5)_2SiO_{2/2}$,
- et bloqués à chaque extrémité de chaîne par un motif de formule $(R^7)_3SiO_{1/2}$ dont les radicaux R^7 , identiques ou différents, sont choisis parmi des radicaux R^5 et R^6 ;
- 20 - où les radicaux R^5 et R^6 , substituants organiques monovalents des divers motifs siloxyles mentionnés supra, ont les définitions suivantes :
 - les radicaux R^5 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 (tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle), les radicaux cycloalkyles en C_3 - C_8 (tels que par exemple cyclopentyle, cyclohexyle), et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_2 - C_8 (tels que par exemple vinyle, allyle),
 - 25 • les radicaux R^6 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux aryles en C_6 - C_{10} (tels que par exemple phényle, naphthyle), les radicaux alkylarylènes en C_6 - C_{15} (tels que par exemple tolyles, xylyle), les radicaux arylalkylènes en C_6 - C_{15} (tels que par exemple benzyle).
 - 30

De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :

- de 1 à 30 parties en poids et de préférence de 3 à 15 parties en poids du constituant (a);
- 35 - de 1 à 30 parties en poids du constituant (b),
- de 0,1 à 10 parties en poids du constituant (c),
- de 3 à 25 parties en poids du constituant (d),
- de 0,5 à 10 parties en poids du constituant (e),

- de 0 à 30 parties en poids du constituant (f),
- de 0 à 30 parties en poids des constituants (g),
- de 0 à 10 parties en poids du constituant (h), et
- de 20 à 60 parties en poids constituant (i) ;

5 pour 100 parties en poids de la somme des constituants (a) à (i).

Le catalyseur de déshydrogéné-condensation peut-être présent dans la composition selon l'invention. Sa présence n'est qu'optionnelle du fait des températures rencontrées dans le cadre de l'application. Des exemples de catalyseurs de déshydrogéné-condensation utilisables dans le
10 cadre de l'invention sont les sels organométalliques, et les titanates tels que l'orthotitanate de tétrabutyle. A titre de sel organométallique, on peut mentionner le naphténate de zirconium et l'octylate de zirconium. On peut aussi utiliser un composé catalytique à l'étain, généralement un sel d'organoétain. Les sels d'organoétain utilisables sont décrits en particulier dans l'ouvrage de
15 NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), page 397. On peut également définir comme composé catalytique à l'étain, soit des distannoxanes, soit des polyorganostannoxanes, soit le produit de réaction d'un sel d'étain, en particulier d'un dicarboxylate d'étain sur du polysilicate d'éthyle, comme décrit dans le brevet US-A-3 862 919.

Le produit de réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un alkyltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain comme décrit dans le brevet belge BE-A-842 305, peut convenir aussi.

20 Selon une autre possibilité, on peut avoir recours à un sel d'étain II, tel que SnCl_2 ou l'octoate stanneux. Le catalyseur peut être un sel d'étain d'un acide organique, tels que le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le dilaurate de dioctylétain, le dioctate de dibutylétain, le naphténate de zinc, le naphténate de cobalt, l'octylate de zinc, l'octylate de cobalt et le di(isomercaptoacétate) de dioctylétain. Des exemples de sels d'étain tels que les bischélates
25 d'étain sont décrits dans les demande de brevet EP-A-147 323 et EP-A-235 049, les dicarboxylates de diorganoétain et, en particulier, les catalyseurs sont décrits dans le brevet britannique GB-A-1 289 900 (diacétate de dibutyl- ou de dioctylétain, le dilaurate de dibutyl- ou de dioctylétain).

Le catalyseur de déshydrogéné-condensation, lorsqu'il est présent, est généralement introduit
30 dans l'émulsion à raison de 0,05 à 5 parties en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

La nature du tensioactif **(E)** sera facilement déterminée par l'homme du métier, l'objectif étant de préparer une émulsion stable. Les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques et zwitterioniques peuvent être employés seuls ou en mélange.

35 A titre de tensioactif anionique, on peut mentionner les sels de métaux alcalins des acides hydrocarbonés aromatiques sulfoniques ou les sels de métaux alcalins d'acides alkylsulfuriques. Les tensioactifs non-ioniques sont plus particulièrement préférés dans le cadre de l'invention. Parmi ceux-ci, on peut citer les éthers alkyls ou aryliques de poly(oxyde d'alkylène),

l'hexastéarate de sorbitan polyoxyéthyléné, l'oléate de sorbitan polyoxyéthyléné ayant un indice de saponification de 102 à 108 et un indice d'hydroxyle de 25 à 35 et les éthers de cétylstéaryle et de poly(oxyde d'éthylène).

5 A titre d'éther arylique de poly(oxyde d'alkylène), on peut mentionner les alkylphénols polyoxyéthylénés. A titre d'éther alkylique de poly(oxyde d'alkylène), on peut mentionner l'éther isodécylique de polyéthylèneglycol et l'éther triméthylnonylique de polyéthylèneglycol contenant de 3 à 15 unités d'oxyde d'éthylène par molécule.

On peut encore citer l'alcool isotridécylique éthoxylé, e.g. avec de 8 à 9 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool isotridécylique.

10 La quantité de tensioactif est fonction du type de chacun des constituants en présence ainsi que de la nature même du tensioactif utilisé. En règle générale, l'émulsion comprend de 0,5 à 10% en poids de tensioactif par rapport au poids total de l'émulsion (mieux encore de 0,5 à 7 % en poids).

15 La présence d'un système silicone réactif aide également à la dispersion homogène au de l'agent d'évacuation de l'air (**D**). C'est ainsi que lorsque le mica est utilisé il n'est pas nécessaire de lui faire subir un traitement de surface car l'hydrophobisation du mica, s'effectue in situ dans la composition. Cette hydrophobisation in situ aide à garder la dispersion de la charge fine et à stabiliser l'émulsion. La taille des particules de mica est de préférence inférieure à 500 µm, de
20 préférence inférieure à 100 µm. De préférence, le mica est un mica broyé par voie humide (« wet ground mica »).

L'émulsion peut contenir aussi un ou plusieurs additif (**G**) ingrédients additionnels tels que par exemple des, des lubrifiants complémentaires, des agents anti-friction, des agents de
25 coalescence, des agents mouillants ou dispersants, des charges minérales, des agents anti-mousse, des épaississants, des stabilisants, des conservateurs tels que des biocides et des antifongiques, en quantités pouvant varier considérablement, par exemple, entre 0,2 et 30% en poids de l'émulsion.

Des exemples d'épaississants sont les épaississants cellulosiques (carboxyméthylcellulose),
30 acryliques, polyuréthane, les gommés hydrocolloïdales (gomme xanthane) et leurs mélanges.

En tant qu'agent de coalescence, on pourra utiliser les glycols et/ou les coupes pétrolières aliphatiques (fractions de distillation du pétrole).

Des agents mouillants ou dispersables utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple les phosphates, tels que par exemple l'hexamétaphosphate de sodium, les
35 polyéthylèneglycols (PEG), ...

Les compositions de l'invention peuvent être préparées de façon conventionnelle par mise en oeuvre des méthodes classiques de l'état de la technique.

L'émulsification peut être directe ou par inversion.

Pour l'émulsification directe, le procédé consiste à mettre en émulsion dans une phase aqueuse contenant le tensioactif, un mélange des constituants (a), (b) et (f). On obtient directement une émulsion huile dans eau. Puis les constituants manquants peuvent être ajoutés, soit directement à l'émulsion (cas des constituants hydrosolubles), soit ultérieurement sous la
5 forme d'émulsion (cas des constituants solubles dans la phase silicone).

La granulométrie de l'émulsion obtenue précédemment peut être ajustée par les méthodes classiques connues de l'homme du métier, notamment en poursuivant l'agitation dans le réacteur pendant une durée adaptée.

D'ordinaire, les procédés de l'invention sont mis en oeuvre à température ambiante. De
10 préférence, on limite l'élévation de température qui peut résulter des étapes de broyage ou d'agitation. Notamment, on choisit de rester en deçà des 60 ou 65° C.

Les constituants (a) à (i) sont disponibles dans le commerce ou facilement accessibles à l'homme du métier par mise en oeuvre de procédés classiques décrits dans la technique
15 antérieure.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de la composition lubrifiante ainsi obtenue pour la lubrification d'articles divers.

Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante pour la lubrification de la vessie de vulcanisation, de préférence en caoutchouc ou analogue et dilatable,
20 lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques. La composition lubrifiante de l'invention peut être appliquée de façon quelconque, et par exemple par pulvérisation, par brossage ou encore à l'aide d'une éponge ou d'un pinceau. Il est préférable d'opérer de façon à recouvrir l'article à revêtir d'une couche régulière de revêtement.

25 La lubrification de la vessie de vulcanisation utilisée lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques peut être réalisée de deux façons différentes.

Lors de la fabrication des bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques, un bandage cru est placé dans un moule à bandages, une vessie dilatable est disposée dans le moule, le moule est fermé et la vessie est dilatée par application d'une pression interne de fluide chaud, de telle
30 sorte que le bandage se trouve plaqué contre le moule, façonné et vulcanisé. Le moule est alors ouvert, la vessie est dégonflée et le bandage est récupéré, façonné et vulcanisé. Une même vessie est utilisée pour la fabrication d'environ quelques centaines de bandages.

La vessie en caoutchouc dilatable utilisée lors de la fabrication des bandages est initialement revêtue d'une composition lubrifiante selon l'invention.

35 Au départ, la lubrification de la vessie est directe. Ensuite, il intervient un phénomène d'épuisement de l'effet lubrifiant de cette vessie.

Dans cette phase ultérieure, c'est la surface interne du bandage (celle qui vient au contact de la vessie) qui est revêtue de la composition lubrifiante. Il y a régénération de la lubrification de la vessie en caoutchouc par transfert à partir du bandage.

De façon générale, les cycles de pressage du moule/dégagement de la vessie, mis en oeuvre lors de la fabrication des bandages se succèdent de la façon suivante :

- la vessie peut-être initialement revêtue de la composition lubrifiante (lubrification directe) et chauffée entre 80 et 180°C, de préférence entre 130 et 170°C, dans ou à l'extérieur de la presse. Elle est ensuite utilisée (sans revêtement ultérieur de la vessie, mais en réalisant un revêtement sur le premier bandage) pendant une durée de 5 à 10 cycles (chaque cycle aboutissant à la

- 10 fabrication d'un bandage différent), puis

- les cycles suivants sont mis en oeuvre par l'utilisation de cette même vessie (pour laquelle le revêtement de lubrification est épuisé) à partir de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques qui sont alors à chaque fois revêtus de la composition lubrifiante de l'invention : la lubrification de la vessie a lieu dans ce cas par transfert.

On peut également ne pas traiter la vessie lors de sa 1^{ère} utilisation et dans ce cas on applique la composition lubrifiante sur la surface intérieure des deux premiers pneus crus.

La présente invention concerne donc également l'utilisation de la composition lubrifiante pour la lubrification des bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques crus, comportant ou non sur leur surface externe des éléments qui constitueront la bande de roulement externe destinée à venir au contact du sol.

La composition lubrifiante de l'invention présente en outre d'excellentes propriétés de glissement, de durabilité et d'élasticité.

La présente invention concerne encore les articles lubrifiés à l'aide de la composition lubrifiante susceptible d'être obtenue par la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être décrit précédemment.

Plus particulièrement, l'invention concerne :

- une vessie dilatable en caoutchouc revêtue sur sa surface externe d'une composition selon l'invention, pour le façonnage et la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques ;

- une vessie en caoutchouc dilatable pouvant être obtenue par chauffage de la vessie dilatable définie ci-dessus, notamment à 80-180° C (de préférence 130-170° C), de façon à assurer la réticulation totale des constituants réticulables de l'émulsion.

- un bandage pneumatique ou semi-pneumatique cru comportant ou non des éléments qui constitueront sa bande de roulement externe destinée à venir au contact du sol, revêtu sur sa surface interne d'une composition lubrifiante selon l'invention.

Les exemples suivants qui illustrent l'invention témoignent des excellentes propriétés lubrifiantes des compositions de l'invention.

5 **EXEMPLE 1:**

Les % indiqués ci-dessous sont en poids par rapport au poids total de la composition.

Préparation d'une composition A selon l'invention :

10 Dans un mélangeur sont introduites l'eau (40,65 % en poids), un antimousse (Silicex[®]141, fourni par la société Rhodia, 0,2% en poids), un biocide (0,15% en poids), un polyéthylèneglycol PEG 300 (0,95% en poids), un mica (taille de particules 39µm, 8,64 % en poids), un épaississant Rhéozan[®] (0,235 % en poids) avec un agent mouillant Trycol[®]5950 (0,7 % en poids). Après homogénéisation sont introduites :

- 15 - une émulsion (12,535 % en poids) à base d'une huile α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxane de viscosité 135 000 mPa.S (40% en extrait sec),
- un latex styrène/acrylate de butyle/ acide acrylique sous forme d'émulsion Rhodopas[®] DS 2800 (7,00 % en poids, vendu par la société Rhodia), de l'acide acétique (0,08 % en poids) et une émulsion (28,46 % en poids) comprenant un mélange d'un polydiméthylhydrogénosiloxane de formule MD'₅₀M (selon une nomenclature connue de l'homme du métier du domaine des silicones)
- 20 avec un polydiméthylsiloxane de viscosité de 100 MPa.s. Après homogénéisation on ajoute l'antimousse Silicex[®]120 (fourni par la société Rhodia, 0,4 % en poids). On obtient ainsi l'émulsion (A).

Préparation d'une composition B (Comparatif, sans mica) :

25 Dans un mélangeur sont introduites l'eau (46,865%), l'antimousse Silicex[®]141 (0,2 % en poids), un biocide (0,15 % en poids), l'épaississant Rhéozan[®] (0,235 % en poids) avec un agent mouillant Trycol[®]5950. Après homogénéisation, sont introduites :

- 30 - une émulsion (15,91 % en poids) à base d'une huile α,ω -dihydroxypolydimethylsiloxane de viscosité 135 000 mPa.S (40% en extrait sec),
- un latex styrène/acrylate de butyle/ acide acrylique sous forme d'émulsion Rhodopas[®] DS 2800 (7,00 % en poids, vendu par la société Rhodia), de l'acide acétique (0,08 % en poids) et une émulsion (28,46 % en poids) comprenant un mélange d'un polydiméthylhydrogénosiloxane de formule MD'₅₀M (selon une nomenclature connue de l'homme du métier du domaine des silicones)
- 35 avec un polydiméthylsiloxane de viscosité de 100 MPa.s. Après homogénéisation on ajoute l'antimousse Silicex[®]120 (fourni par la société Rhodia, 0,4 % en poids) et on obtient ainsi l'émulsion (B).

.

Préparation d'une composition (Comparatif C, sans latex) :

Dans un mélangeur sont introduites l'eau (34,465 % en poids), un antimousse (Silicex®141, fourni par la société Rhodia, 0,2% en poids), un biocide (0,15% en poids), un polyéthylèneglycol PEG 300 (1,87 % en poids), un mica (taille de particules 39µm, 17,28 % en poids), un épaississant Rhéozan® (0,235 % en poids) avec un agent mouillant Trycol®5950 (0,7 % en poids).

Après homogénéisation sont introduites :

- une émulsion (12,535 % en poids) à base d'une huile α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane de viscosité 135 000 mPa.S (40% en extrait sec),
- de l'acide acétique (0,08 % en poids) et une émulsion (28,46 % en poids) comprenant un mélange d'un polydiméthylhydrogénosiloxane de formule MD'₅₀M avec un polydiméthylsiloxane de viscosité de 100 MPa.s. Après homogénéisation on ajoute l'antimousse Silicex®120 (fourni par la société Rhodia, 0,4 % en poids) et on obtient ainsi l'émulsion (A).

Ces émulsions ont été évaluées par des tests d'application et dans des cas réels de production de pneumatiques.

Descriptions des tests :

Test de démoulage :

Préparation d'une feuille en caoutchouc vessie 3 mmx150mmx150mm dans une presse chauffante à 200°C pendant 30 minutes. La feuille est structurée en surface pour simuler la surface d'une vessie. La feuille est peinte avec l'agent démoulant en cabine de peinture en pulvérisation par air comprimé. On dépose une couche de 20µm environ. Après séchage à l'air, l'ensemble est cuit à 170°C pendant 10 minutes.

La feuille est ensuite placée dans un moule métallique dans une presse. Les plaques sont chauffées à 170°C. On laisse préchauffer la feuille pendant 20 minutes, puis on dépose, à quatre endroits, des morceaux de caoutchouc ILR cru (« Inner Liner Rubber » = coutchouc qui constitue la surface interne d'un pneumatique) sur la feuille revêtue de l'agent démoulant. On ferme le moule, puis la presse et on laisse cuire le ILR pendant 10 minutes. On ouvre le moule et on retire les fines feuilles ILR moulées. Pour que l'on considère qu'un démoulage est réussi, elles doivent se séparer sans forcer ni accrocher. Sinon on note l'échec du démoulage.

Le nombre de démoulages correspond au nombre de feuilles ILR démoulées sans accroche.

Test de lubrification :

Ce test évalue le pouvoir lubrifiant des agents de démoulage.

Une feuille de caoutchouc vessie est préparée comme mentionné ci-dessus (dimensions :
5 2x7x19,5 mm³, surface lisse).

Une feuille de caoutchouc ILR de dimension 2x5x11,5 mm³ est préparée dans une presse chauffante à 170°C pendant 10 minutes.

La feuille de caoutchouc vessie est traitée avec 300 mg de l'agent démoulant par une application au pinceau. Le produit est cuit à 170°C pendant 10 min dans une étuve.

10 La feuille de caoutchouc vessie traitée est collée sur un support métallique horizontal.

La feuille de caoutchouc ILR lestée de 6,78kg est tirée par un dynamomètre. La force est enregistrée.

Le coefficient de friction est déterminé en divisant la force nécessaire pour tirer la feuille de caoutchouc ILR lestée par le poids du lest.

15 On affiche le nombre de passages pour lesquelles le k_d reste inférieur à 0,5.

Test de perte :

20 Mode opératoire analogue au test de démoulage. La quantité de produit transféré sur la feuille de caoutchouc ILR est déterminée. On divise le poids de produit transféré sur la feuille de caoutchouc ILR par la surface de l'échantillon ILR. Ces résultats en mg/cm² sont divisés par l'épaisseur de la couche d'agent démoulant initiale. On obtient le transfert en %. Plus le taux de transfert est élevé moins il reste d'agent de démoulage disponible pour le prochain démoulage.

Résultats :

Tableau 1.

Produit	A Invention	B Comparatif Sans mica	C Comparatif Sans latex
Test "nombre de démoulages" sans tenir compte des défauts (bulles)	6	10	4
Test "lubrification" ($k_d < 0,5$)	8	6	6
Test de perte [%]	9,1	7,7	30,8
Test réel sur pneu de dimension 195/55/15 H : Nombre de démoulages sans défaut	7	2	
Test réel sur des pneus dimension : 205/55/16 W : Nombre de démoulages sans défaut	6	2	-

5 L'agent de démoulage selon l'invention (A) permet de démouler un maximum de pneumatiques sans défauts. On n'observe pas de défauts dus à un mauvais échappement d'air.

Le produit B, qui ne contient pas de mica, est limité quand au nombre de démoulage sans défaut.

10 L'échantillon C, qui ne contient pas de latex selon l'invention, montre lors du premier démoulage une perte de produit beaucoup plus importante que l'échantillon A qui contient le latex selon l'invention, d'où le nombre réduit de passages possible dans le test de lubrification et le nombre réduit de démoulages possible.

15 L'utilisation d'un latex de polymère organique **(C)** associé à un agent d'évacuation de l'air **(D)** dans une composition selon l'invention permet d'obtenir un agent de démoulage qui assure une bonne efficacité en échappement de l'air avec un grand nombre de démoulages possible par application. Le latex spécifique selon l'invention permet en effet de fixer durablement le mica, responsable d'une bonne performance en échappement d'air, dans la matrice de l'agent de démoulage qui peut-être alors qualifié d'agent de démoulage semi-permanent ("multi release").

REVENDEICATIONS

1 - Composition lubrifiante, sous forme d'émulsion huile dans eau, à base de polyorganosiloxane polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation comprenant :

- 5 **(a)** au moins un polyorganosiloxane réactif **(A)** comportant au moins deux groupements OH par molécule et présentant une viscosité dynamique comprise entre 50 et 3×10^6 mPa.S, de préférence comprise entre 500 et 2×10^6 mPa.S et encore plus préférentiellement comprise entre 700 et $1,5 \times 10^6$ mPa.S à 25°C ,
- (b)** au moins un agent réticulant **(B)** ayant, par molécule, au moins trois motifs réactifs $\equiv \text{SiH}$;
- 10 **(c)** au moins un latex de polymère organique **(C)** provenant de la (co)polymérisation :
 - d'au moins un monomère vinylique choisi parmi le groupe constitué par : le styrène, l'o-méthylstyrène et un vinyltoluène ;
 - d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle ; et
 - éventuellement d'au moins un monomère acide mono ou di-carboxylique insaturé
- 15 éthylénique ;
- (d)** au moins un agent d'évacuation de l'air **(D)** tel qu'un mica, un talc ou le noir de carbone, de préférence un mica ;
- (e)** au moins un tensioactif **(E)** ;
- (f)** éventuellement au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive **(F)** présentant une
- 20 viscosité dynamique de l'ordre de 50 à 100000 mPa.s à 25°C et consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium, sont choisis parmi le groupe constitué par les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles et alkylaryle ;
- (g)** éventuellement au moins un additif **(G)** choisi parmi le groupe constitué par : un agent
- 25 épaississant polymères filmogènes, un lubrifiant complémentaire, un agent anti-friction, un agent de coalescence, un agent mouillant ou dispersant, une charge minérale, un agent anti-mousse, un épaississant, un stabilisant, un agent acidifiant, un biocide et un antifongique ;
- (h)** éventuellement au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation, et
- (i)** de l'eau,
- 30 les quantités de tensioactif(s) et d'eau étant suffisantes pour l'obtention d'une émulsion huile-dans-eau.

2 – Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le latex de polymère organique **(C)** provient de la polymérisation :

- 35 - d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle choisi parmi le groupe constitué par : le (méth)acrylate de méthyle, - le (méth)acrylate d'éthyle ou d'hydroxyéthyle, - le (méth)acrylate de propyle ou d'hydroxypropyle, - le (méth)acrylate de butyle ou d'hydroxybutyle, et le (méth)acrylate d'éthyl-2 hexyle,

- d'un monomère styrène, et
- éventuellement d'au moins un monomère choisis parmi le groupe constitué par : l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

5 **3** – Composition lubrifiante selon la revendication 2 caractérisée en ce que le latex de polymère organique **(C)** provient de la polymérisation :

- d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle choisi parmi le groupe constitué par: le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle et le (méth)acrylate de butyle,

10 - d'un monomère styrène, et

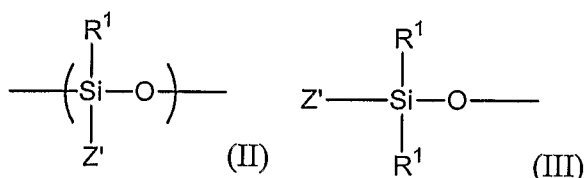
- éventuellement d'au moins un monomère choisis parmi le groupe constitué par : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique et l'acide itaconique.

15 **4** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le latex de polymère organique est choisi parmi: les copolymères styrène/acrylate de butyle/acide acrylique avec les rapports pondéraux suivants par rapport au poids total du copolymère :

- monomère styrène : entre 25 et 55 % en poids,
- monomère acrylate de butyle : entre 74,5 et 40 % en poids, et
- monomère acide acrylique : entre 0,5 et 5 % en poids.

20 **5** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'agent réticulant **(B)** est choisi parmi ceux qui possèdent au moins un motif de formule (II) et qui sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :

25



dans lesquelles :

- les symboles R^1 , sont identiques ou différents et représentent :

30 un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

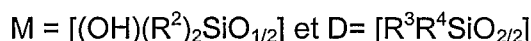
un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué, ou

35 un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué,

une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- 5 - les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
- un radical hydrogène, ou
 - un groupement répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R^1 , avec, par molécule, au moins trois des symboles Z' représentant H.

- 10 **6** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyorganosiloxane réactif (**A**) comprend les motifs siloxyles suivants :



dans lesquels:

- 15 - R^2 , R^3 et R^4 sont des radicaux, identiques ou différents, choisis parmi le groupe constitué par : les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 (tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle), les radicaux cycloalkyles en C_3 - C_8 (tels que par exemple cyclopentyle, cyclohexyle), les radicaux aryles en C_6 - C_{10} (tels que par exemple phényle, naphthyle) et les radicaux alkylarylènes en C_6 - C_{15} (tels que par exemple tolyles, xylyle).

- 20 **7** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyorganosiloxane réactif (**A**) est un α,ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane.

- 25 **8** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que qu'elle comprend de 20 à 60% en poids d'eau et de 0,5 à 10% en poids de tensioactif par rapport au poids total de la composition.

- 9** – Composition lubrifiante selon l'une des revendications précédentes comprenant :
- de 1 à 30 parties en poids et de préférence de 3 à 15 parties en poids du constituant (a);
 - 30 - de 1 à 30 parties en poids du constituant (b),
 - de 0,1 à 10 parties en poids du constituant (c),
 - de 3 à 25 parties en poids du constituant (d),
 - de 0,5 à 10 parties en poids du constituant (e),
 - de 0 à 30 parties en poids du constituant (f),
 - 35 - de 0 à 30 parties en poids des constituants (g),
 - de 0 à 10 parties en poids du constituant (h), et
 - de 20 à 60 parties en poids constituant (i) ;

pour 100 parties en poids de la somme des constituants (a) à (i).

10 - Article revêtu d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11 - Article pouvant être obtenu par chauffage d'un article selon la revendication 10.

5 **12** -. Vessie dilatable en caoutchouc revêtue sur sa surface externe d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour le façonnage et la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.

10 **13** - Vessie dilatable en caoutchouc pouvant être obtenue par chauffage d'une vessie selon la revendication 12 à une température de 80 à 180° C.

15 **14** - Bandage pneumatique ou semi-pneumatique cru comportant des éléments qui constitueront sa bande de roulement externe destinée à venir au contact du sol, revêtu sur sa surface interne d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

20 **15** - Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la lubrification d'un article.

25 **16** - Utilisation d'une composition lubrifiante selon la revendication 15 lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques, pour la lubrification de la vessie de vulcanisation dilatable en caoutchouc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/001343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M173/02 B29D30/06 B29C37/00 B29C33/64 C10M107/50

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)

C10M B29D B29C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 838 447 A (RHODIA CHIMIE) 17 October 2003 (2003-10-17) page 22, line 5 - page 23, line 14; claims 1,19	1-16
A	FR 2 801 896 A (RHODIA CHIMIE) 8 June 2001 (2001-06-08) abstract	1-16
Y	EP 0 279 372 A (WACKER SILICONES CORPORATION) 24 August 1988 (1988-08-24) claim 1	1-16



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 document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2006

Date of mailing of the international search report

07/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/001343

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2838447	A	17-10-2003	AU 2003246818 A1	27-10-2003
			CN 1656173 A	17-08-2005
			EP 1495076 A1	12-01-2005
			WO 03087227 A1	23-10-2003
			JP 2005527671 T	15-09-2005
			US 2006025517 A1	02-02-2006
FR 2801896	A	08-06-2001	AT 262024 T	15-04-2004
			AU 2181901 A	12-06-2001
			CA 2393100 A1	07-06-2001
			DE 60009143 D1	22-04-2004
			DE 60009143 T2	29-07-2004
			EP 1240283 A1	18-09-2002
			ES 2213636 T3	01-09-2004
			WO 0140417 A1	07-06-2001
			PT 1240283 T	30-06-2004
			US 2003114321 A1	19-06-2003
EP 0279372	A	24-08-1988	AU 595754 B2	05-04-1990
			AU 1168488 A	18-08-1988
			BR 8800538 A	27-09-1988
			CA 1288883 C	10-09-1991
			JP 63277299 A	15-11-1988
			US 4840742 A	20-06-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001343

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10M173/02 B29D30/06 B29C37/00 B29C33/64 C10M107/50

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)

C10M B29D B29C

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 838 447 A (RHODIA CHIMIE) 17 octobre 2003 (2003-10-17) page 22, ligne 5 - page 23, ligne 14; revendications 1,19	1-16
A	FR 2 801 896 A (RHODIA CHIMIE) 8 juin 2001 (2001-06-08) abrégé	1-16
Y	EP 0 279 372 A (WACKER SILICONES CORPORATION) 24 août 1988 (1988-08-24) revendication 1	1-16



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



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 octobre 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/11/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, Samuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/001343

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2838447	A	17-10-2003	AU 2003246818 A1	27-10-2003
			CN 1656173 A	17-08-2005
			EP 1495076 A1	12-01-2005
			WO 03087227 A1	23-10-2003
			JP 2005527671 T	15-09-2005
			US 2006025517 A1	02-02-2006

FR 2801896	A	08-06-2001	AT 262024 T	15-04-2004
			AU 2181901 A	12-06-2001
			CA 2393100 A1	07-06-2001
			DE 60009143 D1	22-04-2004
			DE 60009143 T2	29-07-2004
			EP 1240283 A1	18-09-2002
			ES 2213636 T3	01-09-2004
			WO 0140417 A1	07-06-2001
			PT 1240283 T	30-06-2004
			US 2003114321 A1	19-06-2003

EP 0279372	A	24-08-1988	AU 595754 B2	05-04-1990
			AU 1168488 A	18-08-1988
			BR 8800538 A	27-09-1988
			CA 1288883 C	10-09-1991
			JP 63277299 A	15-11-1988
			US 4840742 A	20-06-1989