

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 154 408

②1 N° d'enregistrement national : **23 11386**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 7/00** (2023.01), **C 08 K 3/22**, 5/098, 5/40, 5/
378, **C 08 J 3/24**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 20.10.23.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 25.04.25 Bulletin 25/17.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦1 **Demandeur(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : WAECKERLE Nicolas, PIBRE Guillaume et ARAUJO DA SILVA José-Carlos.

⑦3 **Titulaire(s)** : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN Société en commandite par actions.

⑦4 **Mandataire(s)** : MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN.

⑤4 **Compositions de caoutchouc comprenant un système de réticulation spécifique.**

⑤7 L'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :

une matrice élastomère, et un système de réticulation comprenant au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés, et au moins un donneur de soufre choisi dans le groupe constitué par le disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetrabenzylthiuram de formule 1, le disulfure de 4,4ξα2-dipyridyl de formule 2, et les mélanges de ces composés

[Chem 9] Formule 1,

[Chem 10] Formule 2.

FR 3 154 408 - A1



Description

Titre de l'invention : Compositions de caoutchouc comprenant un système de réticulation spécifique

Domaine technique

[0001] La présente invention est relative aux compositions de caoutchouc, en particulier aux compositions de caoutchouc diénique, comprenant un système de réticulation contenant peu ou pas de soufre moléculaire.

Technique antérieure

[0002] Il est connu, et habituel depuis de nombreuses années, d'utiliser dans des pneumatiques des compositions de caoutchouc dont la matrice élastomère est réticulée au soufre, cette réticulation est alors nommée vulcanisation.

[0003] On sait que la réticulation du caoutchouc vulcanisé par le soufre est constituée de liaisons polysulfures. Ces liaisons polysulfures deviennent thermiquement instables avec une augmentation du nombre d'atomes de soufre.

[0004] L'homme du métier a su faire évoluer les systèmes de vulcanisation au fil des années pour les rendre plus efficaces par exemple en ajoutant des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, et éventuellement des retardateurs de vulcanisation.

[0005] Dans ces systèmes de vulcanisation complexes, l'homme du métier a également su substituer au moins une partie du soufre moléculaire par un donneur de soufre avec lequel il était plus aisé de contrôler le nombre d'atome de soufre dans les liaisons polysulfures entre les chaînes élastomères. Parmi les donneurs de soufre que l'on retrouve habituellement dans les compositions de caoutchouc à base d'une matrice élastomère, on peut citer notamment le disulfure de 2-mercaptobenzothiazole ("MBTS"), le disulfure de caprolactame, les donneurs de soufre polysulfures de thiurame, tels que le disulfure de tétrabenzylthiurame ("TBzTD"), le disulfure de tétraméthylthiurame ("TMTD"), le tétrasulfure de dipentaméthylènthiurame ("DPTT").

[0006] L'homme du métier s'est également tourné vers d'autres systèmes de réticulation sans soufre tels que par exemple les systèmes à base de peroxydes, ou de bismaléimides.

[0007] Pour les fabricants de compositions de caoutchouc à base d'une matrice élastomère, la recherche de systèmes de réticulation simplifiés assurant néanmoins une réticulation efficace des chaînes élastomères, notamment par des liaisons polysulfures, reste une préoccupation constante.

[0008] Poursuivant ses efforts dans cette recherche, la Demanderesse a mis en évidence que l'utilisation d'un système de réticulation à base d'une molécule spécifique, contenant

une liaison disulfure, conjointement avec composé métallique, permet de manière surprenante de réticuler efficacement une matrice élastomère notamment diénique avec un niveau de réticulation satisfaisant sur le plan industriel, dans les plages de temps et de températures usuelles, en particulier en l'absence de soufre moléculaire.

[0009] L'utilisation conjointe de cette molécule spécifique contenant une liaison disulfure et d'un composé métallique présente de nombreux avantages dont notamment une simplicité de formulation, une meilleure solubilité de l'agent disulfure vis à vis de l'élastomère comparativement au soufre moléculaire souvent sous forme de poudre. Elle permet également d'envisager cette solution comme une alternative à la réticulation aux peroxydes dont la gestion industrielle est toujours très délicate notamment du fait des températures d'auto-décomposition de ces composés.

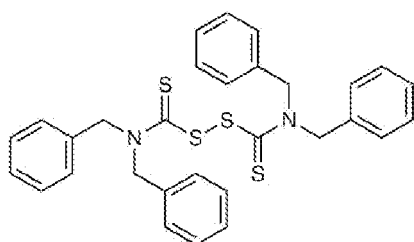
Exposé de l'invention

[0010] En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition de caoutchouc à base d'au moins :

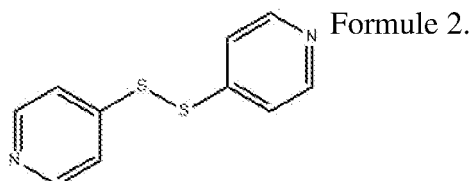
- une matrice élastomère, et
- un système de réticulation comprenant au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés et au moins un donneur de soufre choisi dans le groupe constitué par le disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetra-benzylthiuram de formule 1, le disulfure de 4,4'-dipyridyl de formule 2, et les mélanges de ces composés

[0011] [Chem 1]

Formule 1,



[0012] [Chem 2]



[0013] Un autre objet de l'invention est un article en caoutchouc comprenant au moins une

composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Résumé de l'invention

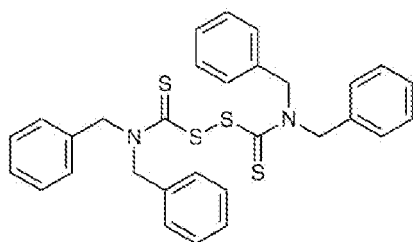
[0014] L'invention, décrite plus en détails ci-après, a pour objet au moins l'une des réalisations énumérées aux points suivants :

[0015] 1. Composition de caoutchouc à base d'au moins :

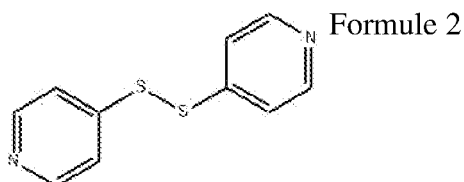
- une matrice élastomère, et
- un système de réticulation comprenant au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés et au moins un donneur de soufre choisi dans le groupe constitué par le disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetrabenzylthiuram de formule 1, le disulfure de 4,4'-dipyridyl de formule 2, et les mélanges de ces composés

[Chem 3]

Formule 1



[0016] [Chem 4]



[0017] 2. Composition de caoutchouc selon la réalisation 1, dans laquelle le taux du donneur de soufre est compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce.

[0018] 3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le taux du donneur de soufre est compris allant de 2 et 15 pce, de préférence de allant 3 à 10 pce.

[0019] 4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la composition comprend de 1 à 10 pce d'un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques et le mélange de ces composés.

[0020] 5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la composition comprend de 2 à 7 pce d'un composé métallique choisi

parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et le mélange de ces composés.

- [0021] 6. Composition selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi les oxydes métalliques, les acétylacétonates métalliques, les carboxylates métalliques et les mélanges de ces composés ; de préférence le composé métallique est choisi parmi les oxydes métalliques, les carboxylates métalliques et les mélanges de ces composés ; plus préférentiellement encore, le composé métallique est un oxyde métallique.
- [0022] 7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le métal du composé métallique est choisi parmi le fer, le cuivre et le zinc, de préférence le fer et le zinc.
- [0023] 8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, les sels de zinc, et les mélanges de ces composés.
- [0024] 9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétylacétonate de zinc, les carboxylates de zinc, et les mélanges de ces composés ; de préférence le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, les carboxylates de zinc, et les mélanges de ces composés.
- [0025] 10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétylacétonate de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc, et les mélanges de ces composés ; plus préférentiellement encore le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc, et le mélange de ces composés.
- [0026] 11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétate de zinc et le mélange de ces composés.
- [0027] 12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle le composé métallique est l'oxyde de zinc.
- [0028] 13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, laquelle composition est exempte de soufre moléculaire ou en contient moins de 0,2 pce.
- [0029] 14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, laquelle composition est exempte de soufre moléculaire.
- [0030] 15. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un élastomère diénique.
- [0031] 16. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel.

- [0032] 17. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel à titre d'élastomère diénique majoritaire.
- [0033] 18. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, dans laquelle la matrice élastomère consiste essentiellement en du caoutchouc naturel, de préférence consiste en du caoutchouc naturel.
- [0034] 19. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, comprenant en outre une charge.
- [0035] 20. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes, comprenant en outre une charge renforçante, la charge renforçante étant choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et le mélange de noir de carbone et de silice.
- [0036] 21. Composition de caoutchouc selon la réalisation précédente, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 20 à 200 pce.
- [0037] 22. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes 20 à 212, dans laquelle la charge renforçante est majoritairement un noir de carbone.
- [0038] 23. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des réalisations précédentes 20 à 21, dans laquelle la charge renforçante est majoritairement une silice.
- [0039] 24. Article en caoutchouc comprenant au moins une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des réalisations précédentes, de préférence l'article en caoutchouc étant choisi dans le groupe constitué par un pneumatique, un article-semi fini pour pneumatique, une semelle de chaussure, une chenille en caoutchouc, un support anti-vibration, une bande transporteuse, une courroie de distribution, une courroie de transmission, un flexible, un revêtement de sol, un joint, une pièce mécanique moulée.
- [0040] Définitions
- [0041] Par l'expression "composition à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction in situ des différents constituants utilisés, certains de ces constituants pouvant réagir et/ou étant destinés à réagir entre eux, au moins partiellement, lors des différentes phases de fabrication de la composition ; la composition pouvant ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.
- [0042] Par l'expression "partie en poids pour cent parties en poids d'élastomère" (ou pce), il faut entendre au sens de la présente invention, la partie, en masse pour cent parties en masse d'élastomère.
- [0043] Dans la présente, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) indiqués sont des pourcentages (%) en masse.
- [0044] 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 a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b). Dans la présente, lorsqu'on désigne un intervalle de valeurs par l'expression "de a à b", on désigne également et préférentiellement l'intervalle représenté par l'expression "entre a et b".

[0045] Lorsqu'on fait référence à un composé "majoritaire", on entend au sens de la présente invention, que ce composé est majoritaire parmi les composés du même type dans la composition, c'est-à-dire que c'est celui qui représente la plus grande quantité en masse parmi les composés du même type. Ainsi, par exemple, un élastomère majoritaire est l'élastomère représentant la plus grande masse par rapport à la masse totale des élastomères dans la composition. De la même manière, une charge dite majoritaire est celle représentant la plus grande masse parmi les charges de la composition. A titre d'exemple, dans un système comprenant un seul élastomère, celui-ci est majoritaire au sens de la présente invention ; et dans un système comprenant deux élastomères, l'élastomère majoritaire représente plus de la moitié de la masse des élastomères. Au contraire, un composé "minoritaire" est un composé qui ne représente pas la fraction massique la plus grande parmi les composés du même type. De préférence par majoritaire, on entend une proportion massique de plus de 50% ; lorsque le composé représente 100% massique, il est également qualifié de "majoritaire".

[0046] Les composés 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. De la même manière, les composés mentionnés peuvent également provenir du recyclage de matériaux déjà utilisés, c'est-à-dire qu'ils peuvent être, partiellement ou totalement, issus d'un procédé de recyclage, ou encore obtenus à partir de matières premières elles-mêmes issues d'un procédé de recyclage. Sont concernés notamment les polymères, les plastifiants, les charges, etc.

1. DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

1.1 Matrice élastomère

[0047] La composition de caoutchouc est à base d'une matrice élastomère, entre autres composants.

[0048] Par "matrice élastomère", on entend l'ensemble des élastomères de la composition.

[0049] La matrice élastomère de la composition selon l'invention peut contenir un ou plusieurs élastomères différents, notamment un ou plusieurs élastomères diéniques différents.

[0050] Par élastomère (ou indistinctement caoutchouc) diénique doit être compris de manière connue un élastomère constitué au moins en partie (i.e., un homopolymère ou

un copolymère) d'unités monomères diènes.

[0051] On entend particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans le cadre de la présente invention :

[0052] a) tout homopolymère d'un monomère diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone,

[0053] b) tout copolymère d'un diène, conjugué ou non, ayant de 4 à 18 atomes de carbone et d'au moins un autre monomère. L'autre monomère peut être l'éthylène, une oléfine ou un diène, conjugué ou non.

[0054] A titre de diènes conjugués conviennent les diènes conjugués ayant de 4 à 15 atomes de carbone, en particulier les 1,3-diènes, tels que notamment le 1,3-butadiène et l'isoprène.

[0055] A titre d'oléfines conviennent les composés vinylaromatiques ayant de 8 à 20 atomes de carbone et les α -monooléfines aliphatiques ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

[0056] A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, de préférence le styrène.

[0057] A titre d' α -monooléfines aliphatiques conviennent notamment les α -monooléfines aliphatiques acycliques ayant de 3 à 18 atomes de carbone.

[0058] Préférentiellement, la composition de l'invention comprend une matrice élastomère à base d'au moins un élastomère diénique. L'élastomère diénique 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 leurs mélanges. De tels copolymères peuvent par exemple être 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), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

[0059] Selon une variante de l'invention, la matrice élastomère de la composition selon l'invention comprend du caoutchouc naturel. Optionnellement, la matrice élastomère de la composition selon l'invention comprend du caoutchouc naturel à titre d'élastomère diénique majoritaire. Alors, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend de préférence plus de 50 pce de caoutchouc naturel.

[0060] Selon une variante de l'invention, la matrice élastomère de la composition est essentiellement constituée de caoutchouc naturel, plus préférentiellement consiste en du caoutchouc naturel.

1.2 Système de réticulation

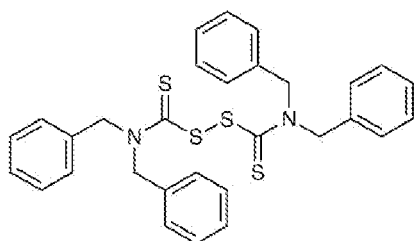
[0061] La composition de caoutchouc est à base également d'un système de réticulation

spécifique.

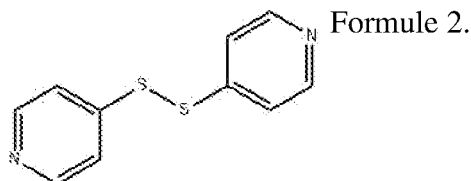
[0062] Le système de réticulation selon l'invention comprend au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés, et au moins un donneur de soufre pour la réticulation, lequel donneur de soufre est choisi dans le groupe constitué par le disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetrabenzylthiuram de formule 1, n° CAS : 10591-85-2, le disulfure de 4,4'-dipyridyl de formule 2, n° CAS : 2645-22-9, et les mélanges de ces composés,

[0063] [Chem 5]

Formule 1,



[0064] [Chem 6]



[0065] Le système de réticulation comprend de préférence de 1 à 20 pce, de préférence encore de 2 à 15 pce, de préférence de 3 à 10 pce d'un donneur de soufre parmi ceux répondant aux formules 1 et 2 et les mélanges de ces composés.

[0066] L'utilisation d'un donneur de soufre parmi ceux répondant aux formules 1 et 2 et le mélange de ces composés dans la composition de caoutchouc selon l'invention permet, de manière surprenante, d'atteindre une réticulation efficace en l'absence de soufre moléculaire. Par « réticulation efficace », il faut comprendre que la performance de réticulation exprimée en base 100 est supérieure à la moitié de la réticulation d'une composition de référence dont le système de réticulation est un système de vulcanisation classique à base de soufre moléculaire, de N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), d'oxyde de zinc et d'acide stéarique, selon un rapport massique soufre moléculaire/CBS de 0,5/0,5 et selon un rapport massique oxyde de zinc/acide stéarique 5/1,5. La réticulation efficace correspond à une performance de réticulation supérieure à 50.

[0067] La performance de réticulation est caractérisée sur les compositions de caoutchouc en

cuisson par une mesure de rhéométrie à 200°C, avec une sollicitation à une fréquence de 1.67 Hz et avec une déformation imposée de 2.8%. La performance de réticulation est évaluée par calcul de la différence entre le couple maximum et le couple minimum.

[0068] Dans la description, on entend par soufre moléculaire, du soufre qu'il soit sous forme dite soluble ou sous forme dite insoluble. Les formes soluble et insoluble du soufre utilisables pour réticuler les compositions de caoutchouc sont bien connues de l'homme du métier.

[0069] Ainsi, selon des variantes préférées de l'invention, la composition de caoutchouc est exempte de soufre moléculaire ou en contient moins de 0,2 pce. De préférence encore selon ces variantes, la composition de caoutchouc est exempte de soufre moléculaire. Par « exempt de soufre moléculaire », on entend au sens de la présente invention, que les compositions de caoutchouc ne comprennent pas de soufre moléculaire ou bien si elles en contiennent, ce composé est à l'état de trace ou d'impureté.

[0070] Le système de réticulation de la composition selon l'invention peut contenir de manière connue divers accélérateurs primaires ou secondaires de vulcanisation. On peut utiliser comme accélérateur (primaire ou secondaire) de vulcanisation, tout composé susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des élastomères notamment diéniques, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de types sulfénamides, des accélérateurs de types thiurames, des accélérateurs de types dithiocarbamates, des accélérateurs de types dithiophosphates, des accélérateurs de types thiourées et des accélérateurs de types xanthates. A titre d'exemples de tels accélérateurs, on peut citer notamment les composés suivants : disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé "MBTS"), N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("CBS"), N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("DCBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide ("TBBS"), N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide ("TBSI"), disulfure de tetrabenzylthiurame ("TBZTD"), dibenzylthiocarbamate de zinc ("ZBEC"), 1-phényl-2,4-dithiobiuret ("DTB"), dibutylphosphorodithioate de zinc ("ZBPD"), 2-éthylhexylphosphorodithioate de zinc ("ZDT/S"), disulfure de bis O,O-di(2-éthylhexyl)-thiophosphonyle ("DAPD"), dibutylthiourée ("DBTU"), isopropyl-xanthate de zinc ("ZIX") et les mélanges de ces composés.

[0071] Selon l'invention, le système de réticulation comprend également au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques et les mélanges de ces composés.

[0072] Par « composé métallique », on entend selon l'invention un oxyde métallique, un sel métallique ou un mélange de ces composés. Par "sel métallique", on entend plus particulièrement un acétylacétonate métallique ou un carboxylate métallique ayant notamment pour formule $M(\text{RCOO})_n$ avec M étant un métal, R désignant un

groupement hydrocarboné, de préférence un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₂ et encore plus préférentiellement en C₁-C₄, et n ayant la valeur de la valence du métal. Préférentiellement, le composé métallique est choisi parmi les oxydes métalliques, les acétylacétonates métalliques, les carboxylates métalliques, et les mélanges de ces composés ; de préférence le composé métallique est choisi parmi les oxydes métalliques, les carboxylates métalliques, et les mélanges de ces composés.

[0073] Le métal du composé métallique est de préférence choisi parmi le zinc, le fer et le cuivre, et de préférence parmi le zinc et le fer. Ainsi, conviennent particulièrement aux besoins de l'invention, les composés métalliques choisis parmi les oxydes de fer, les oxydes de cuivre, les oxydes de zinc, les sels de fer, les sels de cuivre, les sels de zinc et les mélanges de ces composés ; lesdits sels étant en particulier des acétylacétonates métalliques ou des carboxylates métalliques ayant pour formule M(RCOO)_n avec M étant Zn, Fe ou Cu, R désignant un groupement hydrocarboné, de préférence un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₂ et encore plus préférentiellement en C₁-C₄, et n'ayant la valeur 1, 2 ou 3 correspondant à la valence du métal.

[0074] Selon des variantes de l'invention, le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, les sels de zinc et les mélanges de ces composés. Par sels de zinc, on entend plus particulièrement l'acétylacétonate de zinc et les carboxylates de zinc. Les carboxylates de zinc ont pour formule Zn(RCOO)₂ avec R désignant un groupement hydrocarboné, de préférence un radical alkyle en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₂ et encore plus préférentiellement en C₁-C₄. Comme carboxylates de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc et l'acétate de zinc sont particulièrement préférés, et l'acétate de zinc est encore plus particulièrement préféré. Ainsi préférentiellement, le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétylacétonate de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés, de préférence est choisi parmi l'oxyde de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés, plus préférentiellement est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés, plus préférentiellement encore est l'oxyde de zinc

[0075] Selon une variante préférée de l'invention, le composé métallique est l'oxyde de zinc ou l'acétate de zinc. En effet, il s'avère que l'association du donneur de soufre de formule 1 ou 2 ou les mélanges de ces composés avec l'oxyde de zinc ou l'acétate de zinc permet non seulement d'améliorer l'efficacité de la réticulation des donneurs de soufre utiles aux besoins de l'invention, mais encore, et de manière inattendue, d'égaliser voire d'améliorer l'efficacité de la réticulation par rapport à un système de vulcanisation classique à base de soufre moléculaire. En particulier, l'association synergétique du donneur de soufre répondant à la formule 1 à l'oxyde zinc permet

d'atteindre une efficacité de réticulation significativement améliorée qu'avec un système de vulcanisation classique à base de soufre moléculaire.

[0076] La composition de caoutchouc comprend de préférence de 1 pce à 10 pce, de préférence encore de 2 à 7 pce de ce composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés. En particulier, lorsque de l'oxyde zinc est utilisé, la composition de caoutchouc en comprend de préférence 2 à 7 pce.

1.3 Charges

[0077] La composition de l'invention peut comprendre, en outre, au moins une charge ou un mélange de charges.

[0078] Tout type de charge peut être utilisée qu'elle soit renforçante ou non renforçantes. Par exemple, la composition de l'invention peut comprendre un ménage de charge renforçantes et non renforçantes, ou bien ne comprendre qu'une ou plusieurs charges renforçantes ou bien encore ne comprendre qu'une ou plusieurs charges non-renforçantes.

[0079] Parmi les charges non renforçantes bien connues par l'homme du métier, on citera notamment celles choisies dans le groupe constitué par les microparticules de carbonates de calcium naturels (la craie) ou synthétiques, les silicates synthétiques ou naturels (tels que le kaolin, le talc, le mica, la vermiculite), les alumino-silicates (l'argile, la bentonite, la montmorillonite), des microbilles de verre, des paillettes de verre (« glass flakes » en anglais) et un mélange de ces composés. L'oxyde de zinc n'est pas considéré comme une charge au sens de la présente invention, ni comme une charge non-renforçante au sens de la présente invention, ni comme une charge renforçante au sens de la présente invention.

[0080] Préférentiellement, la composition de l'invention peut comprendre en outre une charge renforçante. De préférence, le taux total de la charge renforçante est compris dans un domaine allant de 20 pce à 200 pce, avantageusement de 25 pce à 180 pce, en particulier de 35 pce à 160 pce. L'homme du métier saura adapter le taux de charge renforçante total selon l'utilisation concernée de la composition de l'invention.

[0081] On peut utiliser tout type de charge dite renforçante, connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc, par exemple une charge organique telle que du noir de carbone, une charge inorganique telle que de la silice ou encore un mélange de ces deux types de charges. Une telle charge renforçante consiste typiquement en des nanoparticules dont la taille moyenne (en masse) est inférieure au micromètre, généralement inférieure à 500 nm, le plus souvent comprise dans un domaine allant de 20 à 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise allant de 20 à 150 nm. Préférentiellement, la charge renforçante lorsqu'elle est présente dans la composition de l'invention est choisi dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et le mélange de noir de carbone et de silice.

- [0082] Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs conventionnellement utilisés dans les pneumatiques ou leurs bandes de roulement. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200, 300, ou les noirs de série 500, 600 ou 700 (grades ASTM D-1765-2017), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, N550, N683, N772, N774). Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous toute autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouerie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).
- [0083] La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface spécifique BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m²/g, de préférence comprises dans un domaine allant de 30 à 400 m²/g, notamment de 60 à 300 m²/g.
- [0084] On peut utiliser tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"). On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales, on peut notamment utiliser les silices "Ultrasil® 5000GR", "Ultrasil® 7000GR" de la société Evonik, les silices "Zeosil® 1085GR", "Zeosil® 1115 MP", "Zeosil® 1165MP", "Zeosil® Premium 200MP", "Zeosil® HRS 1200 MP" de la Société Solvay. À titre de silice non HDS, les silices commerciales suivantes peuvent être utilisées : les silices "Ultrasil® VN2GR", "Ultrasil® VN3GR" de la société Evonik, la silice, les silices "Hi-Sil EZ120G(-D)", "Hi-Sil EZ160G(-D)", "Hi-Sil EZ200G(-D)", "Hi-Sil 243LD", "Hi-Sil 210", "Hi-Sil HDP 320G" de la société PPG.
- [0085] L'homme du métier comprendra qu'en remplacement de la silice décrite ci-dessus, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, dès lors que cette charge renforçante d'une autre nature serait recouverte d'une couche inorganique telle que de la silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre cette charge renforçante et l'élastomère notamment diénique. À titre d'exemple, on peut citer des noirs de carbone partiellement ou intégralement recouverts de silice, ou des noirs de carbone modifiés par de la silice, tels que, à titre non limitatif, les charges de type "Ecoblack®" de la série CRX2000" ou de la série "CRX4000" de la société Cabot Corporation.
- [0086] Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "The Journal of

the American Chemical Society " (Vol. 60, page 309, février 1938), et plus précisément selon une méthode adaptée de la norme NF ISO 5794-1, annexe E de juin 2010 [méthode volumétrique multipoints (5 points) - gaz: azote – dégazage sous vide: une heure à 160°C - domaine de pression relative p/po : 0,05 à 0,2].

- [0087] Également, les valeurs de surface spécifique CTAB ont été déterminées selon la norme NF ISO 5794-1, annexe G de juin 2010. Le procédé est basé sur l'adsorption du CTAB (bromure de N-hexadécyl-N,N,N-triméthylammonium) sur la surface " externe " de la charge renforçante.
- [0088] Pour les noirs de carbone, la surface spécifique STSA est déterminée selon la norme ASTM D6556-2016.
- [0089] Pour coupler la silice à l'élastomère notamment diénique, on peut utiliser de manière bien connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre silice (surface de ses particules) et l'élastomère notamment diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par " bi-fonctionnel ", on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la silice et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère notamment diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, le dit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une silice et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, le dit second groupe fonctionnel apte à interagir avec l'élastomère notamment diénique.
- [0090] Préférentiellement, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT commercialisé sous la dénomination " Si69 " par la société Evonik ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP commercialisé sous la dénomination " Si75 " par la société Evonik, les polyorganosiloxanes, les mercaptosilanes, les mercaptosilanes bloqués, tels que par exemple le " NXT-Silane " commercialisé par la société Momentive. Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.
- [0091] Bien entendu des mélanges des agents de couplage précédemment décrits pourraient être également utilisés.
- [0092] La teneur en agent de couplage dans la composition de l'invention est avantageusement inférieure ou égale à 20 pce, étant entendu qu'il est en général souhaitable d'en utiliser le moins possible. Typiquement le taux d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de silice. Ce taux est aisément ajusté par l'homme du métier selon le taux de silice utilisé dans la composition.
- [0093] Selon une variante de l'invention, la charge renforçante est majoritairement du noir

de carbone, de préférence elle comprend plus de 50% (>50%) en poids de noir de carbone par rapport au poids total de charge renforçante. Optionnellement selon cette variante, la charge renforçante peut comprendre, également, de la silice, ainsi qu'un agent de couplage. Alternativement, selon cette variante de l'invention, la charge renforçante peut être constituée de noir de carbone comme seule charge renforçante.

[0094] Selon une autre variante de l'invention, la charge renforçante est majoritairement une charge silice, de préférence elle comprend plus de 50 % (>50%) en poids d'une silice par rapport au poids total de la charge renforçante. Optionnellement selon cette variante, la charge renforçante peut comprendre également du noir de carbone. Selon cette option, le noir de carbone est utilisé à un taux inférieur ou égal à 20 pce, plus préférentiellement inférieur ou égal à 10 pce (par exemple le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 0,5 à 20 pce, notamment allant de 1 à 10 pce). Dans les intervalles indiqués, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la silice.

1.4 Additifs divers

[0095] Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent comporter également tout ou partie des additifs et agents de mise en œuvre usuels, connus de l'homme de l'art et habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc, comme par exemple des plastifiants tels que des plastifiants liquides (par exemple: huiles), des plastifiants solides (par exemple: résines hydrocarbonées ayant ou non des caractères de résines tackifiantes) ou leurs mélanges, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants.

1.5 Fabrication de compositions de caoutchouc

[0096] Les compositions de caoutchouc de l'invention sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") sur un mélangeur approprié (par exemple mélangeur de type " Banbury ") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise dans un domaine allant de 110°C à 200°C, de préférence allant de 135°C à 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple allant dans un domaine de 40°C à 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation comprenant le donneur de soufre choisi parmi ceux répondant aux formules 1 et 2 et les mélange de ces composés, et le composé métallique tel que défini ci-dessus.

[0097] La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme

d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un semi-fini (ou profilé) de caoutchouc ou d'un produit fini de caoutchouc.

[0098] La réticulation de la composition peut être conduite de manière connue de l'homme du métier, par exemple à une température comprise dans un domaine allant de 130°C à 200°C, sous pression.

1.6 Article

[0099] Un autre objet de la présente invention est un article en caoutchouc comprenant au moins une composition de caoutchouc selon l'invention décrite ci-dessus. De préférence tout ou partie de l'article en caoutchouc comprend au moins une composition de caoutchouc de l'invention décrite ci-dessus. L'article en caoutchouc peut être utilisé dans divers applications. Par exemple, une composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication d'article en caoutchouc tel que des pneumatiques, des semi-finis pour pneumatiques (bandes de roulement, flanc, etc.) de semelles de chaussure, de chenilles en caoutchouc (bandes de roulement ou patins), de supports anti-vibration, de bandes transporteuses, de courroies de distribution, de courroies de transmission, de flexibles, de revêtements de sol, de joints, de pièces mécaniques moulées.

2. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0100] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention, cette dernière ne saurait cependant être limitée à ces seuls exemples.

[0101] Afin de confirmer l'effet de l'invention, des compositions de caoutchouc (C1 et C3 : compositions comparatives ; C2, C4 et C5 compositions selon l'invention, T0 et T1 : compositions témoins) ont été utilisées. Chacune des compositions de caoutchouc est à base d'une matrice élastomère constituée de caoutchouc naturel (en abrégé « NR »), et soit d'un donneur de soufre répondant à l'une des formules 1 et 2, avec ou sans oxyde de zinc, ou sans acétate de zinc, soit d'un système de vulcanisation classique à base de soufre moléculaire. Chacune des formulations des compositions de caoutchouc est présentée dans le tableau 1 avec la quantité des différents produits exprimée en pce.

2.1 Préparation des compositions de caoutchouc

[0102] L'ensemble des essais ont été conduits avec du caoutchouc naturel (NR) 100 pce auquel a été ajouté les donneurs de soufre à iso quantité molaire de liaison disulfure S-S (0,018 mol) quel que soit le donneur de soufre utilisé. Lorsque présents, l'oxyde métallique est du ZnO à hauteur de 5 pce, le sel métallique est de l'acétate de zinc à hauteur de 5 pce.

[0103] Le mélange de référence est une composition vulcanisée à l'aide d'un couple soufre moléculaire/CBS, selon un rapport 0,5 /0,5 en pce, d'oxyde de zinc et l'acide stéarique

selon un rapport 5 / 1,5 en pce, connu de l'homme de l'art.

[0104] Les composés donneurs de soufre, l'oxyde métallique ou le sel métallique ont été introduits lors de la seconde phase de travail mécanique (qualifiée de phase "productive") sur outil à cylindre à 50 °C avec coefficient de friction de 0.9 et un écartement de cylindre de 1 mm.

[0105] Une fois les mélanges réalisés, ils ont été caractérisés en cuisson par une mesure de rhéométrie à 200°C, sollicité à une fréquence de 1,67 Hz et avec une déformation imposée de 2,8%. La réticulation est évaluée par calcul de la différence entre le couple maximum et le couple minimum (delta couple). L'établissement de cette performance en base 100 est faite en comparaison avec la référence soufre moléculaire/CBS selon un rapport 0,5 /0,5 en pce et d'oxyde de zinc et d'acide stéarique selon un rapport 5 / 1,5 en pce à laquelle a été attribuée la valeur de 100.

2.2 Résultats

[0106] Les résultats sont exposés dans le tableau qui comprend également un récapitulatif des compositions testées.

[0107] [Tableaux1]

	T1	C1	C2	C3	C4	C5
NR (1)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Acide stéarique (2)	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Composé métallique (3)	5.00	0.00	5.00	0.00	5.00	0.00
Composé métallique (4)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00
Soufre moléculaire (5)	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CBS (6)	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Donneur de soufre de formule 1 (7)	0.00	10.00	10.00	0.00	0.00	0.00
Donneur de soufre de formule 2 (8)	0.00	0.00	0.00	4.04	4.04	4.04
Delta couple (base 100)	100	20	315	20	100	120

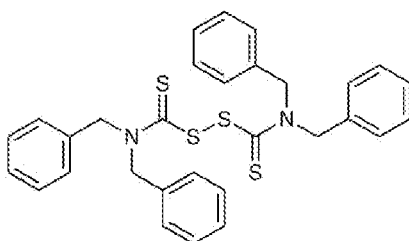
- [0108] (1) NR : caoutchouc naturel,
- [0109] (2) Acide stéarique : Stéarine commercialisé par la société Uniquema sous la dénomination « Pristerene 4931 »
- [0110] (3) Composé métallique : oxyde de zinc de grade industriel commercialisé par la société Umicore
- [0111] (4) Composé métallique : acétate de zinc, n°CAS 557-34-6, 184 g/mol
- [0112] (5) Soufre moléculaire : Soufre soluble,
- [0113] (6) CBS : Accélérateur cyclohexyl-benzothiazyle sulfénamide de la société AKROCHEM,
- [0114] (7) Donneur de soufre de formule 1 soit disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetrabenzylthiuram, n° CAS : 10591-85-2, 545 g/mol,
- [0115] (8) Donneur de soufre de formule 2 soit le disulfure de 4,4'-dipyridyl, n° CAS : 2645-22-9, 220 g/mol .
- [0116] Les compositions C1 et C3 avec l'utilisation respective des donneurs de soufre de formule 1 et de formule 2 montrent une activité de réticulation trop faible pour être considérée comme efficace avec une performance inférieure à 50 sur une base 100.
- [0117] Les compositions qui mettent en œuvre l'association synergétique de ces donneurs de soufre avec un composé métallique, l'oxyde de zinc pour les compositions C2 et C4, et le diacétate de zinc pour la composition C5 montrent une forte augmentation de l'activité de réticulation par rapport à l'utilisation de donneurs de soufre non additivés d'un composé métallique. Ces compositions C2, C4, et C5 montrent une activité de réticulation au moins équivalente, voire significativement améliorée par rapport au témoin T1, ainsi que l'existence d'une synergie inattendue entre les composés donneurs de soufre de formule 1 et de formule 2 et les composés métalliques.
- [0118] Les systèmes de réticulation comprenant les donneurs de soufre de formule 1 et de formule 2 selon l'invention associés à un composé métallique induisent une réticulation efficace, avec pour certains une efficacité remarquablement améliorée par rapport à un système de vulcanisation classique à base de soufre moléculaire.

Revendications

[Revendication 1]

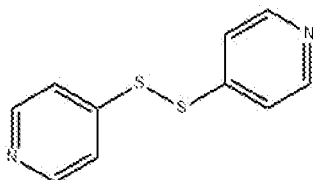
Composition de caoutchouc à base d'au moins :

- une matrice élastomère, et
 - un système de réticulation comprenant au moins un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés, et au moins un donneur de soufre choisi dans le groupe constitué par le disulfure de bis(dibenzylthiocarbamoyl) ou disulfure de tetrabenzylthiuram de formule 1, le disulfure de 4,4'-dipyridyl de formule 2, et les mélanges de ces composés,
- [Chem.7]



Formule 1

[Chem.8]



Formule 2

[Revendication 2]

Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le taux de donneur de soufre est compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce ; de préférence allant de 2 à 15 pce, préférentiellement allant de 3 à 10 pce.

[Revendication 3]

Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition comprend de 1 à 10 pce, de préférence de 2 à 7 pce d'un composé métallique choisi parmi les oxydes métalliques, les sels métalliques, et les mélanges de ces composés.

[Revendication 4]

Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi les oxydes métalliques, les acétylacétonates métalliques, les carboxylates

métalliques et les mélanges de ces composés ; de préférence est choisi parmi les oxydes métalliques, les carboxylates métalliques et les mélanges de ces composés.

- [Revendication 5] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le métal du composé métallique est choisi parmi le fer, le cuivre et le zinc, de préférence le zinc et le fer
- [Revendication 6] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétylacétonate de zinc, les carboxylates de zinc et les mélanges de ces composés ; de préférence est choisi parmi l'oxyde de zinc, les carboxylates de zinc et les mélanges de ces composés.
- [Revendication 7] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé métallique est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétylacétonate de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés ; de préférence est choisi parmi l'oxyde de zinc, le stéarate de zinc, le néodécanoate de zinc, l'octanoate de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés ; plus préférentiellement est choisi parmi l'oxyde de zinc, l'acétate de zinc et les mélanges de ces composés ; plus préférentiellement encore est l'oxyde de zinc.
- [Revendication 8] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, laquelle composition est exempte de soufre moléculaire ou en contient moins de 0,2 pce.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend au moins un élastomère diénique.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la matrice élastomère comprend du caoutchouc naturel ; de préférence comprend du caoutchouc naturel à titre d'élastomère diénique majoritaire.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la matrice élastomère consiste essentiellement en du caoutchouc naturel.
- [Revendication 12] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une charge.
- [Revendication 13] Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une charge renforçante choisie dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice et le mélange de noir de

carbone et de silice.

[Revendication 14] Composition de caoutchouc selon la revendication précédente, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 20 à 200 pce.

[Revendication 15] Article en caoutchouc comprenant au moins une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 924005
FR 2311386

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 030 777 B1 (NOK CORP [JP]) 14 mai 2014 (2014-05-14) * revendication 1 * -----	1-15	C08J 3/24 C08K 3/22 C08K 5/098 C08K 5/378
X	CN 116 693 986 A (INST CHEMISTRY CAS) 5 septembre 2023 (2023-09-05) * alinéa [0060]; revendication 1; exemple 12; tableau 3 * -----	1-15	C08K 5/40 C08L 7/00
X	EP 3 932 691 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 5 janvier 2022 (2022-01-05) * alinéa [0030]; revendication 1 * -----	1-15	
X	EP 0 751 178 B1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 8 septembre 1999 (1999-09-08) * alinéa [0018]; revendication 1 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 mai 2024		Höfler, Thomas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2311386 FA 924005**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22 - 05 - 2024
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2030777	B1	14-05-2014	EP 2030777 A1	04-03-2009
			JP 5151129 B2	27-02-2013
			JP 2008018707 A	31-01-2008
			KR 20090029717 A	23-03-2009
			US 2010261004 A1	14-10-2010
			WO 2007145026 A1	21-12-2007

CN 116693986	A	05-09-2023	AUCUN	

EP 3932691	A1	05-01-2022	CN 113490607 A	08-10-2021
			EP 3932691 A1	05-01-2022
			JP 7377850 B2	10-11-2023
			JP WO2020175344 A1	03-09-2020
			KR 20210132081 A	03-11-2021
			TW 202043351 A	01-12-2020
			US 2022119623 A1	21-04-2022
			WO 2020175344 A1	03-09-2020

EP 0751178	B1	08-09-1999	CA 2162457 A1	27-12-1996
			DE 69604133 T2	20-04-2000
			EP 0751178 A1	02-01-1997
			ES 2136348 T3	16-11-1999
			JP 3677118 B2	27-07-2005
			JP H0912779 A	14-01-1997
			US 5684091 A	04-11-1997
