

(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
12 décembre 2024 (12.12.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/251567 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 5/39 (2006.01) C08K 5/38 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/064665

(22) Date de dépôt international :

28 mai 2024 (28.05.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2305830 09 juin 2023 (09.06.2023) FR

(71) Déposant : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR] ; 23 Place des Carmes-Déchaux, 63000 CLERMONT-FERRAND (FR).

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

(72) Inventeurs : ARAUJO DA SILVA, José-Carlos ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). CARNIOL, Natacha ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR). FLEURY, Etienne ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(74) Mandataire : WROBLEWSKI, Nicolas ; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, 23, Place des Carmes-Déchaux -DCJ/PI - F35 - LADOUX, 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) Title: ANTIVIBRATION RUBBER COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ANTIVIBRATOIRE

(57) Abstract: The invention relates to an antivibration rubber article comprising at least one rubber element which comprises a rubber composition based on at least one elastomer matrix comprising at least one copolymer containing ethylene units and 1,3-diene units, the molar fraction of the ethylene units in the copolymer being within a range extending from more than 50% to 95%; a reinforcing filler; and a crosslinking system comprising a salt of dithiocarbamate and dithio-alkyl bisammonium, and molecular sulfur and/or at least one sulfur-donating agent.

(57) Abrégé : L'invention concerne un article en caoutchouc antivibratoire comprenant au moins un élément en caoutchouc qui comprend une composition de caoutchouc à base d'au moins une matrice élastomère comprenant au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%; une charge renforçante; et un système de réticulation comportant un sel de dithiocarbamate et de dithioalkyle bisammonium, et du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre.



WO 2024/251567 A1

COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ANTIVIBRATOIRE

La présente invention est relative à des compositions de caoutchouc antivibratoire, ainsi
5 qu'à des articles d'isolation des vibrations en caoutchouc comprenant de telles compositions.

Les articles antivibratoires, également appelés amortisseurs de vibrations, sont
10 couramment utilisés, notamment dans le domaine de l'automobile, mais également dans tout élément subissant ou générant des vibrations. Ces articles permettent en particulier de réduire les vibrations provenant d'une source dite génératrice de vibrations d'une machine, telle qu'un moteur, afin d'éviter de détériorer d'autres éléments de la machine ou encore pour améliorer le confort de l'utilisateur.

15 Il est connu d'utiliser des copolymères d'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) comme principal composant d'articles antivibratoires, en raison de leur capacité à réduire les vibrations à des températures allant au-delà de 60°C. La demande KR10-2014-0078243 par exemple décrit des compositions pour articles antivibratoires comprenant de l'EPDM, du noir de carbone, une huile plastifiante et un système de réticulation.

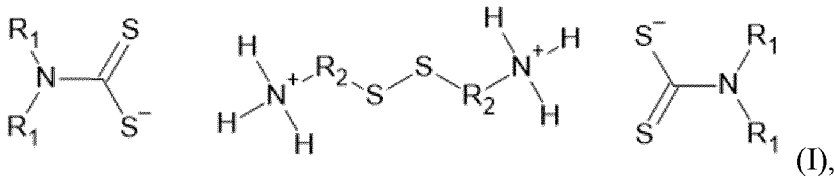
20 Les articles antivibratoires comprenant une composition de caoutchouc doivent présenter de nombreuses propriétés. Ils doivent présenter notamment une bonne résistance à l'ozone afin de limiter l'apparition de craquelures et retarder voire éviter le déchirement de ces articles.

25 Par ailleurs, ces articles doivent avantageusement présenter une faible dissipation énergétique lors de l'utilisation normale de la machine, c'est-à-dire à basses fréquences (de l'ordre de 1Hz), afin de limiter au maximum les échauffements et ainsi augmenter la durée de vie des articles antivibratoires. Ils doivent en revanche avantageusement
30 présenter une forte dissipation énergétique à des fréquences élevées (entre 20 et 700 Hz) qui correspondent à des pics de vibrations, et ce, afin de limiter au maximum les vibrations transmises au reste de la machine et potentiellement à l'utilisateur de la machine, et potentiellement également afin de réduire les nuisances sonores perçues par l'utilisateur.

35 Ainsi, les manufacturiers cherchent toujours des solutions pour augmenter la durée de vie des articles antivibratoires, par exemple en diminuant la dissipation énergétique à basses fréquences, tout en réduisant davantage les vibrations à hautes fréquences.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a découvert de façon inattendue qu'une composition particulière à base d'un copolymère fortement saturé spécifique permet de résoudre ce problème technique.

- 5 Ainsi, l'invention a pour objet une composition de caoutchouc à base d'au moins :
- une matrice élastomère comprenant au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%,
 - une charge renforçante,
- 10 - un système de réticulation comportant un sel de formule (I) de dithiocarbamate et de dithioalkyle bis-ammonium, et du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre,



- 15 sel de formule (I) dans lequel, R₁, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₂, et R₂, identiques ou différents, représente un groupement hydrocarboné divalent en C₂-C₁₂.

L'invention a également pour objet un article antivibratoire comprenant au moins un élément en caoutchouc qui comprend une composition selon l'invention.

20

I- DÉFINITIONS

- Par l'expression « à base de » utilisée pour définir les constituants d'un système catalytique ou d'une composition, on entend le mélange de ces constituants, ou le produit de la réaction d'une partie ou de la totalité de ces constituants entre eux, au moins
- 25 partiellement, lors des différentes phases de fabrication du système catalytique ou de la composition. Dans le cas d'une composition, celle-ci peut ainsi être à l'état totalement ou partiellement réticulé ou à l'état non-réticulé.

- Par « matrice élastomère », on entend l'ensemble des élastomères de la composition, y
- 30 compris le copolymère défini ci-dessous.

Sauf indication contraire, les taux des unités résultant de l'insertion d'un monomère dans un copolymère sont exprimés en pourcentage molaire par rapport à la totalité des unités monomères du copolymère.

35

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 part, en masse pour cent parties d'élastomère présent dans la composition de caoutchouc considérée.

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

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)
10 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".

- 15 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
20 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.

- Sauf indications contraires, toutes les valeurs de température de transition vitreuse « Tg »
25 décrite dans la présente sont mesurées de manière connue par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418 (1999).

II- DESCRIPTION DE L'INVENTION

II-1 Matrice élastomère

- 30 Selon l'invention, la matrice élastomère de la composition comprend au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%.

- 35 Dans la présente, le « copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95% » pourra être désigné par « le copolymère » ou par « le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène » pour un souci de simplification de rédaction.

Par « copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène », on entend tout copolymère comprenant, au sein de sa structure, au moins des unités éthylène et des unités 1,3-diène. Le copolymère peut ainsi comprendre des unités monomères différentes des unités éthylène et des unités 1,3-diène. Par exemple, le copolymère peut comprendre également des unités alpha-oléfine, notamment des unités alpha-oléfine ayant de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement ayant de 3 à 6 atomes de carbone. Par exemple, les unités alpha-oléfine peuvent être choisies dans le groupe constitué par le propylène, le butène, le pentène, l'hexène ou leurs mélanges.

10

De manière connue, l'expression « unité éthylène » fait référence au motif $-(CH_2-CH_2)-$ résultant de l'insertion de l'éthylène dans la chaîne élastomère.

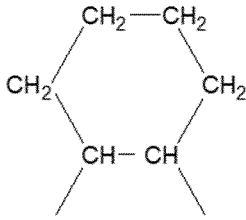
De manière connue, l'expression « unité 1,3-diène » fait référence aux unités résultant de l'insertion du 1,3-diène par une addition 1,4, une addition 1,2 ou une addition 3,4 dans le cas de l'isoprène. Les unités 1,3-diène sont celles par exemple d'un 1,3-diène ou d'un mélange de 1,3-diènes, le ou les 1,3-diènes ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tels que tout particulièrement le 1,3-butadiène et l'isoprène. De préférence, les unités 1,3-diène sont des unités 1,3-butadiène.

20

Avantageusement, les unités éthylène dans le copolymère représentent entre 55% et 90% en mole des unités monomères du copolymère.

Avantageusement, le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-diène, de préférence un copolymère d'éthylène et de 1,3-butadiène, c'est-à-dire que le copolymère ne contient pas d'unités autres que l'éthylène et le 1,3-diène, de préférence pas d'unités autres que l'éthylène et le 1,3-butadiène.

Lorsque le copolymère est un copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène, celui-ci contient avantageusement des unités de formule (V) et/ou (VI). La présence de motif cyclique saturé à 6 membres, 1,2-cyclohexanediyle, de formule (V) comme unité monomère dans le copolymère peut résulter d'une série d'insertions très particulières de l'éthylène et du 1,3-butadiène dans la chaîne polymère au cours de sa croissance.



(V)



Par exemple, le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène peut être dépourvu d'unités de
 5 formule (V). Dans ce cas, il contient de préférence des unités de formule (VI).

Lorsque le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène comprend des unités de formule (V)
 ou des unités de formule (VI) ou encore des unités de formule (V) et des unités de formule
 (VI), les pourcentages molaires des unités de formule (V) et des unités de formule (VI)
 10 dans le copolymère, respectivement o et p, satisfont de préférence à l'équation suivante
 (eq. 1), de manière plus préférentielle à l'équation (eq. 2), o et p étant calculés sur la base
 de l'ensemble des unités monomères du copolymère.

$$0 < o+p \leq 25 \quad (\text{eq. 1})$$

$$0 < o+p < 20 \quad (\text{eq. 2})$$

15

Selon l'invention, le copolymère, de préférence le copolymère d'éthylène et d'un 1,3-
 diène (de préférence de 1,3-butadiène), est un copolymère statistique.

Avantageusement, la masse moyenne en nombre (M_n) du copolymère, de préférence du
 20 copolymère d'éthylène et d'un 1,3-diène (de préférence de 1,3-butadiène) est comprise
 dans un domaine allant de 100 000 à 300 000 g/mol, de préférence de 150 000 à 250 000
 g/mol.

La M_n du copolymère est déterminée de manière connue, par chromatographie
 25 d'exclusion stérique (SEC) telle que décrite dans les exemples.

Le copolymère peut être obtenu selon différentes méthodes de synthèse connues de
 l'homme du métier, notamment en fonction de la microstructure visée du copolymère.
 Généralement, il peut être préparé par copolymérisation au moins d'un 1,3-diène, de
 30 préférence le 1,3-butadiène, et d'éthylène et selon des méthodes de synthèse connues, en
 particulier en présence d'un système catalytique comprenant un complexe métallocène.
 On peut citer à ce titre les systèmes catalytiques à base de complexes métallocènes,
 lesquels systèmes catalytiques sont décrits dans les documents EP 1 092 731,
 WO 2004035639, WO 2007054223 et WO 2007054224 au nom de la Demanderesse. Le

copolymère, y compris lorsqu'il est statistique, peut être préparé aussi par un procédé utilisant un système catalytique de type préformé comme ceux décrits dans les documents WO 2017093654 A1, WO 2018020122 A1 et WO 2018020123 A1.

- 5 Le copolymère peut être constitué d'un mélange de copolymères contenant des unités éthylène et des unités diéniques qui se différencient des uns des autres par leurs microstructures et/ou par leurs macrostructures.

Avantageusement, le taux du copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-
10 diène dans la composition est compris dans un domaine allant de 30 à 100 pce, de 50 à 100 pce, de préférence de 80 à 100 pce. La matrice élastomère peut avantageusement comprendre uniquement, à titre d'élastomère, le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène. Les compositions selon l'invention comprenant plus de
15 50 pce, de préférence plus de 80 pce du copolymère contenant des unités éthylène et de 1,3-diène sont particulièrement avantageuses pour être utilisés dans des articles antivibratoires destinés à subir des températures supérieures à 85°C.

Alternativement, la matrice élastomère peut comprendre en outre un élastomère diénique différent du copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène (également
20 appelé dans la présente « l'autre élastomère »).

Lorsque la composition comprend un autre élastomère, le taux du copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène dans la composition peut être compris dans un domaine allant de 30 à 90 pce, de préférence de 50 à 80 pce, le taux de l'autre élastomère
25 étant compris dans un domaine allant de 10 à 70 pce, de préférence de 20 à 50 pce.

L'autre élastomère de la matrice élastomère du pneumatique selon l'invention est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés tels que les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc
30 naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. On entend en général par "élastomère diénique fortement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50% (% en moles).

35

De préférence l'autre élastomère est choisi dans le groupe constitué par les polyisoprène présentant ayant un taux molaire de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%. Il peut s'agir de polyisoprène de synthèse, de caoutchouc naturel ou d'un de leurs mélanges. De préférence, l'autre élastomère est un caoutchouc naturel.

II-2 Charge renforçante

La composition de caoutchouc selon l'invention est à base d'au moins une charge renforçante. 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 entre 20 et 200 nm, en particulier et plus préférentiellement comprise entre 20 et 150 nm.

La charge renforçante peut comprendre du noir de carbone, de la silice ou un de leurs mélanges. Avantageusement, la charge renforçante comprend plus de 50% en masse, de préférence plus de 80% en masse, de noir de carbone. De préférence encore la charge renforçante est exclusivement constituée de noir de carbone, c'est-à-dire que le noir de carbone représente 100% en masse de la charge renforçante.

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. Ces noirs de carbone peuvent être utilisés à l'état isolé, tels que disponibles commercialement, ou sous tout autre forme, par exemple comme support de certains des additifs de caoutchouterie utilisés. Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère diénique, notamment isoprénique sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) (voir par exemple demandes WO97/36724-A2 ou WO99/16600-A1).

Parmi les noirs de carbone précités, ceux présentant une surface spécifique BET comprise entre 10 et 160 m²/g, de préférence entre 10 et 100 m²/g, de préférence entre 20 et 80 m²/g, de préférence entre 20 et 70 m²/g, sont particulièrement préférés.

30

La surface spécifique BET des noirs de carbone est mesurée selon la norme ASTM D6556-10 [méthode multipoints (au minimum 5 points) – gaz : azote – domaine de pression relative P/P₀ : 0,1 à 0,3].

Comme silices peuvent convenir tout type de silice précipitée, notamment des silices précipitées hautement dispersibles (dites « HDS » pour « highly dispersible » ou « highly dispersible silica »). Ces silices précipitées, hautement dispersibles ou non, sont bien connues de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, les silices décrites dans les demandes WO03/016215-A1 et WO03/016387-A1. Parmi les silices HDS commerciales,

35

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
5 utilisées : les silices « Ultrasil ® VN2GR », « Ultrasil ® VN3GR » de la société Evonik, la silice « Zeosil® 175GR » de la société Solvay, 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.

10 Pour coupler la silice à l'élastomère 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 la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique. On utilise en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes au moins bifonctionnels. Par « bifonctionnel »,
15 on entend un composé possédant un premier groupe fonctionnel capable d'interagir avec la charge inorganique et un second groupe fonctionnel capable d'interagir avec l'élastomère diénique. Par exemple, un tel composé bifonctionnel peut comprendre un premier groupe fonctionnel comprenant un atome de silicium, ledit premier groupe fonctionnel étant apte à interagir avec les groupes hydroxyles d'une charge inorganique
20 et un second groupe fonctionnel comprenant un atome de soufre, ledit second groupe fonctionnel étant apte à interagir avec l'élastomère diénique.

Préférentiellement, lorsqu'ils sont utilisés, les organosilanes sont choisis dans le groupe constitué par les organosilanes polysulfurés (symétriques ou asymétriques) tels que le
25 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 l'octanethioate de S-(3-(triéthoxysilyl)propyle) commercialisé par la société Momentive
30 sous la dénomination « NXT Silane ». Plus préférentiellement, l'organosilane est un organosilane polysulfuré.

Lorsque qu'un agent de couplage de la silice à l'élastomère est utilisé, la teneur en agent de couplage peut aisément être ajustée par l'homme du métier. Typiquement le taux
35 d'agent de couplage représente de 0,5% à 15% en poids par rapport à la quantité de silice.

Le taux de charge renforçante peut facilement être ajusté par l'homme du métier en fonction de l'usage de la composition de caoutchouc. Avantagusement, le taux de charge

renforçante, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 15 à 90 pce, de préférence de 15 à 70 pce, de préférence de 20 à 60 pce.

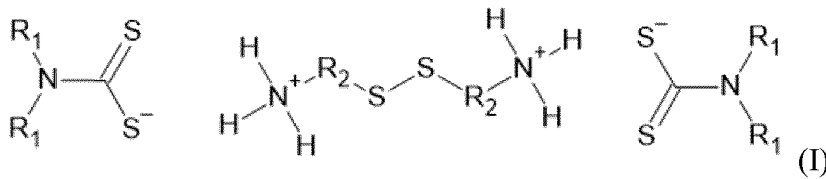
De préférence, le taux de noir de carbone, dans la composition, est compris dans un domaine allant de 15 à 90 pce, de préférence de 15 à 70 pce, de préférence de 20 à 60 pce, et la composition ne comprend pas de charge autre que du noir de carbone ou en comprend moins de 10 pce, de préférence moins de 5 pce, de préférence encore la composition ne comprend pas de charge autre que du noir de carbone.

Lorsque de la silice est présente dans la composition, le taux de noir de carbone peut être compris dans un domaine allant de 19 à 69 pce, de préférence de 27 à 57 pce, et le taux de silice dans un domaine allant de 1 à 35 pce, de préférence de 3 à 24 pce.

II-3 Système de réticulation

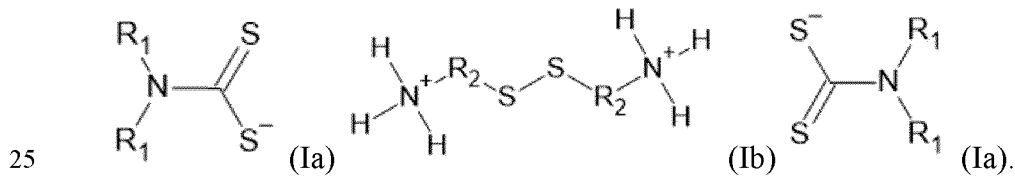
Sel de dithiocarbamate de formule et de dithioalkyle bis-ammonium

Le système de réticulation de la composition selon l'invention comprend un sel de formule (I) de dithiocarbamate et de dithioalkyle bis-ammonium :



dans lequel, R₁, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₂, et R₂, identiques ou différents, représente un groupement hydrocarboné divalent en C₂-C₁₂.

Ce sel de formule (I) est composé de dithiocarbamate de formule (Ia) et de dithioalkyle bis-ammonium de formule (Ib) :



Avantageusement, dans le sel formule (I), R₁ représentent un groupe benzyle et R₂ un groupement hydrocarboné divalent en C₂-C₄.

De préférence, le sel formule (I) est le 2,2'-Dithiodi (éthylammonium)-bis-(dibenzyl)dithiocarbamate) (PTDC).

Le taux du sel de formule (I), peut être compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce

A titre d'exemples de sel de formule (I) disponibles dans le commerce, on peut citer le
 5 2,2'-Dithiodi (ethylammonium)-bis (dibenzylthiocarbamate) « Robac SAA-30 » de la société RobinsonBrothers.

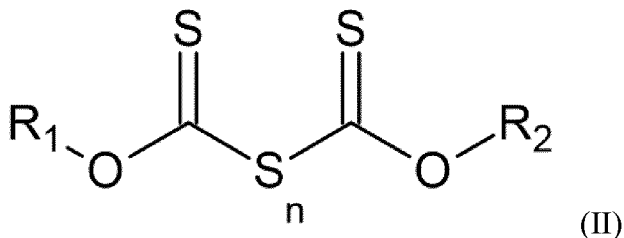
Agent de vulcanisation

Le système de réticulation de la composition selon l'invention comprend en outre du
 10 soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre.

Avantageusement, le taux de soufre moléculaire est compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,9 à 5pce.

15 Lorsque la composition comprend un agent donneur de soufre, son taux dans la composition peut être compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce.

L'agent donneur de soufre peut être choisi dans le groupe constitué par les polysulfures de thiurame, les polysulfures de xanthate et leurs mélanges. De préférence, l'agent
 20 donneur de soufre est un polysulfure de xanthate de formule (II),



dans laquelle,

° R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié
 25 ou cyclique, en C₁-C₂₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, R₁ et R₂ pouvant former ensemble un cycle,

° n est strictement supérieur à 2.

Dans le polysulfure de xanthate de formule (II), R₁ et R₂, identiques ou différents, peuvent
 30 être saturés ou insaturés. De préférence, ils sont tous les deux saturés. Lorsque R₁ ou R₂ comprend un ou plusieurs hétéroatomes, il peut s'agit d'atome d'oxygène, d'azote ou de soufre.

De préférence, dans polysulfure de xanthate de formule (II), R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{12} , de préférence en C_2 - C_5 , R_1 et R_2 pouvant former ensemble un cycle.

- 5 De préférence, polysulfure de xanthate de formule (II), n est compris entre 2 et 8, de préférence entre 2 et 5. En d'autres termes n est compris dans un domaine allant de plus de 2 à moins de 8, de préférence de plus de 2 à moins de 5.

10 Le polysulfure de xanthate de formule (II) peut être choisi dans le groupe constitué par le polysulfure de diméthyl xanthate, le polysulfure de diéthyl xanthate, le polysulfure de dipropyl xanthate, le polysulfure de diisopropyl xanthate et le polysulfure de dibutyl xanthate (DIXP) et leurs mélanges. De préférence le polysulfure de xanthate de formule (II) est le polysulfure de diisopropyl xanthate (DIXP).

15 Les polysulfures de xanthate de formule (II) sont disponibles dans le commerce, par exemple le polysulfure de diisopropyl xanthate « Robac AS-100 » de la société RobinsonBrothers, le trisulfide bis[(cyclohexyloxy)thioxométhyl] de la société Chemieliva Pharmaceutical Co. LTD ou encore le bis(méthoxythiocarbonyl)tétrasulfide de la société Aurora Fine Chemicals.

20

Autres agents de réticulation

La composition selon l'invention permet de s'affranchir de la présence d'un certain nombre de composés habituellement utilisés dans les systèmes de réticulation pour composition de caoutchouc.

25

Ainsi, la composition ne comprend avantageusement pas de peroxyde organique, de préférence pas de peroxyde, ou en comprend moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,3 pce, de préférence moins de 0,2 pce et de préférence moins de 0,1 pce. De préférence encore la composition ne comprend avantageusement pas de peroxyde organique, de préférence pas de peroxyde.

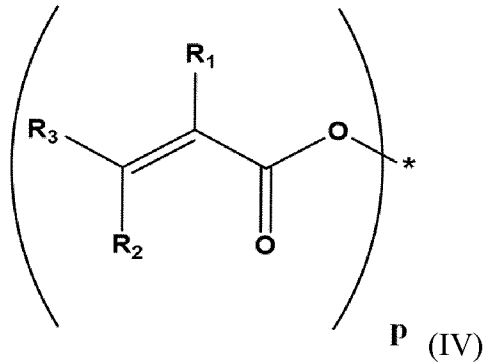
30

En outre, la composition ne comprend avantageusement pas de co-agent de réticulation comprenant un dérivé d'acrylate de formule (III) :

[X]_p A (III)

35 dans laquelle :

- [X]_p correspond à un radical de formule (IV) :



dans laquelle :

- R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C₁-C₈ choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes alkylaryles, les groupes aryles et les aralkyles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R₂ et R₃ pouvant former ensemble un cycle non aromatique,
 - (*) représente le point d'attachement du radical de formule (IV) à A,
 - A représente un atome appartenant au groupe constitué par les métaux alcalino-terreux ou les métaux de transition, un atome de carbone, ou un groupement hydrocarboné en C₁-C₃₀ éventuellement interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs hétéroatomes,
 - A comprenant p valences libres, p ayant une valeur allant de 2 à 6,
 - étant entendu que les 2 à 6 radicaux X sont identiques ou différents.
- De préférence, la composition ne comprend pas de co-agent de réticulation choisi dans le groupe constitué par les composés (méth)acrylates, les composés maléimides, les composés allyliques, les composés vinyliques et leurs mélanges.

Par ailleurs, la composition selon l'invention ne comprend avantageusement pas de diphénylguanidine.

II-4 Additifs possibles

Les compositions selon l'invention, destinées à être utilisées dans des articles antivibratoires, peuvent comporter optionnellement également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères pour de tels articles, comme par exemple des plastifiants (tels que des huiles plastifiantes et/ou des résines plastifiantes), des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, des agents anti-fatigue, des résines renforçantes (telles que décrites par exemple dans la demande WO 02/10269) ou encore des agents gonflants.

La composition selon l'invention peut comprendre du zinc 2-mercaptotolyimidazole (ZMTI). Lorsque du ZMTI est présent, son taux dans la composition est avantageusement compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce. Toutefois, de manière avantageuse, la composition selon l'invention ne comprend pas de ZMTI ou en moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce. De préférence, la composition selon l'invention ne comprend pas de 2-mercaptotoluimidazol ou en moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce.

II-5 Préparation des compositions de caoutchouc

10 Les compositions utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent être fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier :

- une première phase de travail ou malaxage thermomécanique (phase dite « non-productive »), qui peut être conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel (par exemple de type « Banbury »), tous les constituants nécessaires, notamment la matrice élastomérique, la charge renforçante, les éventuels autres additifs divers, à l'exception du système de réticulation. L'incorporation de la charge éventuelle à l'élastomère peut être réalisée en une ou plusieurs fois en malaxant thermomécaniquement. Dans le cas où la charge est déjà incorporée en totalité ou en partie à l'élastomère sous la forme d'un mélange-maître (« masterbatch » en anglais) comme cela est décrit par exemple dans les demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600, c'est le mélange-maître qui est directement malaxé et le cas échéant on incorpore les autres élastomères ou charges présents dans la composition qui ne sont pas sous la forme de mélange-maître, ainsi que les éventuels autres additifs divers autres que le système de réticulation. La phase non-productive peut être réalisée à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 200°C, de préférence entre 130°C et 185°C, pendant une durée généralement comprise entre 2 et 10 minutes.
- une seconde phase de travail mécanique (phase dite « productive »), qui peut être réalisée dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres, après refroidissement du mélange obtenu au cours de la première phase non-productive jusqu'à une plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 40°C et 100°C. On incorpore alors le système de réticulation, et le tout est alors mélangé pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

35

De telles phases ont été décrites par exemple dans les demandes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, WO00/05300 ou WO00/05301.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caracterisation au laboratoire, ou encore extrudee (ou co-extrudee avec une autre composition de caoutchouc) sous la forme d'un semi-fini (ou profile) de caoutchouc utilisable par exemple comme panneaux anti-vibrations, bandes anti-vibration ou coussinets d'isolation (« pads » en anglais). La composition finale peut alternativement etre moulee et reticulee selon des techniques connues de l'homme du metier afin de produire des supports (« mount » en anglais), des douilles (ou bagues, « bushes » en anglais). Ces produits peuvent ensuite etre utilises pour la fabrication d'articles antivibratoires, selon les techniques connues de l'homme du metier.

La composition peut etre soit a l'etat cru (avant reticulation ou vulcanisation), soit a l'etat cuit (apres reticulation ou vulcanisation), peut etre un produit semi-fini qui peut etre utilise comme article antivibratoire, ou dans un article antivibratoire, par exemple associe a une piece metallique, l'ensemble constituant l'article antivibratoire.

La reticulation de la composition peut etre conduite de maniere connue de l'homme du metier, par exemple a une temperature comprise entre 100°C et 200°C, sous pression.

20 II-6 Articles antivibratoires

La presente invention a egalement pour objet un article antivibratoire comprenant au moins un element en caoutchouc qui comprend une composition de caoutchouc selon l'invention.

25 Les compositions de caoutchouc conformes a l'invention trouvent de nombreuses applications dans les articles ou dispositifs antivibratoires, notamment en tant qu'isolateur ou amortisseur de vibrations.

Par exemple, l'article antivibratoire comprenant au moins un element en caoutchouc selon l'invention peut etre choisi dans le groupe constitue par les appuis, supports, douilles, coussinets, paliers, poulies d'amortisseurs, tuyaux, tampons et panneaux anti-vibrations.

Les appuis peuvent etre par exemple des appuis antisismiques, des appuis pour ponts. Les supports peuvent etre des supports de toutes formes, par exemple des supports cylindriques ou des support coniques. Les coussinets peuvent etre par exemple des coussinets nervures, des coussinets sandwich ou encore des coussinets multicouches nervures. Les paliers peuvent etre des paliers centraux ou des paliers a glissieres.

De préférence, l'article antivibratoire comprenant au moins un élément en caoutchouc est choisi dans le groupe constitué par les supports et les panneaux anti-vibrations, de préférence dans le groupe constitué par les supports anti-vibrations.

- 5 De manière avantageuse, la composition de caoutchouc selon l'invention constitue l'élément en caoutchouc de l'article antivibratoire. En d'autres termes, l'élément en caoutchouc de l'article antivibratoire selon l'invention ne comprend pas d'autre composition que la composition de caoutchouc selon l'invention. Ainsi, de préférence, l'article antivibratoire selon l'invention comprend un au moins un élément en caoutchouc
10 constitué de la composition de caoutchouc selon l'invention.

III- EXEMPLES

III-1 Mesures et tests utilisés

Détermination de la microstructure des élastomères :

- 15 La microstructure des copolymères d'éthylène et de butadiène est déterminée par analyse RMN ¹H, supplée par l'analyse RMN ¹³C lorsque la résolution des spectres RMN du ¹H ne permet pas l'attribution et la quantification de toutes les espèces. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER 500MHz à des fréquences de 500.43 MHz pour l'observation du proton et 125.83MHz pour l'observation du carbone. Pour les
20 élastomères non solubles mais ayant la capacité de gonfler dans un solvant, est utilisée une sonde HRMAS 4mm z-grad permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. Les spectres sont acquis à des vitesses de rotation de 4000Hz à 5000Hz. Pour les mesures sur des élastomères solubles, est utilisée une sonde RMN liquide permettant d'observer le proton et le carbone en mode découplé du proton. La
25 préparation des échantillons non solubles est faite dans des rotors remplis avec le matériau analysé et un solvant deutéré permettant le gonflement, en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Les quantités de matériau utilisées sont ajustées de façon à obtenir des spectres avec une sensibilité et une résolution suffisante. Les échantillons
30 solubles sont mis en solution dans un solvant deutéré (environ 25mg d'élastomère dans 1mL), en général du chloroforme deutéré (CDCl₃). Le solvant ou coupage de solvant utilisé doit toujours être deutéré et sa nature chimique peut être adaptée par l'homme du métier. Dans les deux cas (échantillon soluble ou échantillon gonflé). Pour la RMN du proton est utilisée une séquence simple impulsion de 30°. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées.
35 Le nombre d'accumulations est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative. Pour la RMN du carbone est utilisée une séquence simple impulsion 30° avec un découplage du proton uniquement pendant

l'acquisition pour éviter les effets « Overhauser Nucléaire » (NOE) et rester quantitatif. La fenêtre spectrale est réglée pour observer l'ensemble des raies de résonances appartenant aux molécules analysées. Le nombre d'accumulations est réglé afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour la quantification de chaque motif. Le délai de recyclage entre chaque impulsion est adapté pour obtenir une mesure quantitative. Les
5 mesures de RMN sont réalisées à 25°C.

Détermination de la macrostructure des polymères par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

10 a) Principe de la mesure :

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography) permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

15 Associée à 3 détecteurs (3D), un réfractomètre, un viscosimètre et un détecteur de diffusion de la lumière à 90°, la SEC permet d'appréhender la distribution de masses molaires absolues d'un polymère. Les différentes masses molaires absolues moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et la dispersité ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) peuvent également être calculées.

20 b) Préparation du polymère :

Chaque échantillon est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/L. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0.45µm avant injection.

c) Analyse SEC 3D :

25 Pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n), et le cas échéant la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité (I_p) des polymères, on utilise la méthode ci-dessous.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et l'indice de polydispersité du polymère (ci-après échantillon) sont déterminés de manière absolue, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : Size Exclusion
30 Chromatography) triple détection. La chromatographie d'exclusion stérique triple détection présente l'avantage de mesurer des masses molaires moyennes directement sans calibration.

La valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon est mesurée en ligne en utilisant l'aire du pic détecté par le réfractomètre (RI) de
35 l'équipement de chromatographie liquide. Pour appliquer cette méthode, il faut vérifier que 100% de la masse d'échantillon est injectée et éluée au travers de la colonne. L'aire du pic RI dépend de la concentration de l'échantillon, de la constante du détecteur RI et de la valeur du dn/dc .

Pour déterminer les masses molaires moyennes, on utilise la solution à 1g/l

précédemment préparée et filtrée que l'on injecte dans le système chromatographique. L'appareillage utilisé est une chaîne chromatographique « WATERS alliance ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane contenant 250 ppm de BHT (2,6-diter-butyle 4-hydroxy toluène), le débit est de 1 mL.min⁻¹, la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 60 min. Les colonnes utilisées sont un jeu de trois colonnes AGILENT de dénomination commerciale « PL GEL MIXED B LS ». Le volume injecté de la solution de l'échantillon est 100 µL. Le système de détection est composé d'un viscosimètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « VISCOSTAR II », d'un réfractomètre différentiel Wyatt de dénomination commerciale « OPTILAB T-REX » de longueur d'onde 658 nm, d'un détecteur à diffusion de lumière statique multi angle Wyatt de longueur d'onde 658 nm et de dénomination commerciale « DAWN HELEOS 8+ ».

Pour le calcul des masses molaires moyennes en nombre et de l'indice de polydispersité, est intégrée la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc de la solution de l'échantillon obtenue ci-dessus. Le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « ASTRA de Wyatt ».

Dissipation énergétique :

Des compositions de caoutchouc ont été testées en double cisaillement selon la norme ASTM D5992-96 (2011). Une éprouvette de double cisaillement est constituée de deux disques d'élastomère collés entre trois armatures cylindriques métalliques. Les disques collés ont un diamètre de 8,62 mm (diamètre de l'emporte-pièce).

Les conditions retenues pour l'essai de balayage en amplitude dynamique sont les suivantes :

- Moyen d'essai : viscoanalyseur Metravib DMA + 450,
- Type de sollicitation : cisaillement simple,
- Type de porte-échantillon : montage de double cisaillement ; entrefer de 3,5 mm,
- Gamme de température : ambiante (23±2°C) ou 100±2°C,
- Conditionnement thermique : aucun,
- Fréquence de sollicitation : 1 Hz ou 95 Hz
- Grandeur statique réglée : aucune,
- Grandeur dynamique réglée : amplitude de déformation de ± 0,1 % jusqu'à ± 50 % (aller/retour)
- Disques collés de diamètre 8,62 mm et d'épaisseur 2 mm.

Les facteurs de perte tan(δ) sont les maximums enregistrés sur la courbe aller/retour en déformation sur des éprouvettes neuves à deux fréquences, à savoir respectivement 1 Hz et 95Hz. Pour chacune de ces fréquences, des mesures ont été réalisées à 23°C et 100°C

pour être représentatives des températures de fonctionnement de l'article antivibratoire, par exemple à 23°C pour des patins antivibratoires permettant d'atténuer les vibrations d'une machine à laver, et à 100°C pour les supports anti-vibrations disposés sur un moteur générant de la chaleur.

5

Plus le facteur de perte $\tan(\delta)$ à 1 Hz est faible, en valeur absolue, meilleure est la composition en ce qu'elle est moins dissipative (hystérétique) au point de fonctionnement normal de la machine dont on souhaite atténuer les vibrations. La performance du facteur de perte $\tan(\delta)$ 1Hz est calculé selon la formule : (Facteur de perte $\tan(\delta)$ 1Hz témoin)/
10 (Facteur de perte $\tan(\delta)$ 1Hz mélange)*100. Une valeur supérieure à 100 traduit une moindre dissipation du mélange et donc un meilleur fonctionnement à plus basse température en continu.

Plus le facteur de perte $\tan(\delta)$ à 95 Hz est élevé, meilleure est la composition en ce qu'elle est plus dissipative et permet donc d'atténuer les vibrations lorsque la machine rentre en
15 résonance avec sa motorisation.

Le coefficient d'amortissement correspond au facteur de perte $\tan(\delta)$ à 95 Hz divisé par le facteur de perte $\tan(\delta)$ à 1 Hz.

20

La performance du coefficient d'amortissement est calculée selon la formule : (coefficient d'amortissement du mélange testé)/ (coefficient d'amortissement du témoin)*100. Une valeur supérieure à 100 traduit une meilleure capacité de la composition testée à être peu dissipative lors du fonctionnement normal de la machine
25 tout en améliorant l'amortissant des vibrations lorsque des fréquences plus élevées apparaissent.

III-2 Préparation des compositions

Dans les exemples qui suivent, les compositions caoutchouteuses ont été réalisées comme
30 décrit au point II-5 ci-dessus. En particulier, la phase « non-productive » a été réalisée dans un mélangeur de 2,5 litres pendant 3,5 minutes, pour une vitesse moyenne de palettes de 50 tours par minute jusqu'à atteindre une température maximale de tombée de 160°C. La phase « productive » a été réalisée dans un outil à cylindre à 23°C pendant 5 minutes.

35 La réticulation de la composition a été conduite à une température de 170°C au t₉₉, sous pression.

III-3 Essais de compositions de caoutchouc

Les exemples présentés ci-dessous ont pour objet de comparer les performances de facteur de perte $\tan(\delta)$ à 1 Hz et les coefficients d'amortissement à 23°C et 100°C de quatre composition conforme à la présente invention (I1 à I4) avec quatre compositions témoin non conformes à l'invention (T1 à T4).

Les compositions I1 à I4 diffèrent respectivement des compositions T1 à T4 uniquement par la nature du copolymère. Les compositions I1 à I4 diffèrent entre-elle par la nature du système de réticulation utilisé.

10

Le Tableau 1 présente les compositions testées (en pce), ainsi que les résultats obtenus. Les résultats obtenus pour les compositions I1 à I4 sont exprimés en pourcentage base 100 par rapport à la composition témoin T1 à T4 respectivement.

15 [Tableau 1]

Compositions	T1	I1	T2	I2	T3	I3	T4	I4
EPDM (1)	100	-	100	-	100	-	100	-
EBR (2)	-	100	-	100	-	100	-	100
N550 (3)	30	30	30	30	30	30	30	30
ZnO (4)	5	5	5	5	5	5	5	5
Acide stéarique (5)	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ (6)	1	1	1	1	1	1	1	1
6PPD (7)	1	1	1	1	1	1	1	1
Cire anti-ozone (8)	2	2	2	2	2	2	2	2
ZDA (9)	2	-	2	-	2	-	-	-
PTDC (10)	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
DIXP (11)	2,7	2,7	-	-	2,7	2,7	-	-
Soufre	-	-	0,6	0,6	-	-	0,6	0,6
ZMTI (12)	2	2	2	2	-	-	-	-
Résultats								
Performance $\tan(\delta)$ 1Hz à 23°C	100	149	100	132	100	131	100	135
Performance $\tan(\delta)$ 1Hz à 100°C	100	161	100	102	100	143	100	145
Performance coefficient d'amortissement à 23°C	100	124	100	115	100	113	100	118
Performance coefficient d'amortissement à 100°C	100	110	100	98	100	103	100	106

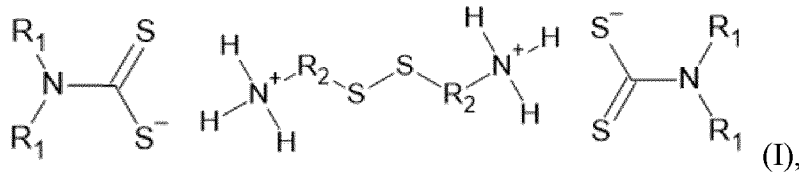
- (1) EPDM « Keltan 3960Q » de la société Lanxess
- (2) Copolymère éthylène-butadiène à 80% molaire de motifs éthylénique préparé selon un procédé de polymérisation d'éthylène et de butadiène conforme à l'exemple 4-2 du brevet EP 1 954 705 B1 au nom des Demanderesse, le temps de polymérisation étant ajusté de manière à obtenir une masse molaire $M_n =$
5 153 000 g/mol avec un indice de polydispersité égal à 1.9
- (3) Noir de carbone de grade N550 selon la norme ASTM D-1765
- (4) Oxyde de zinc de grade industriel de la société Umicore
- (5) acide stéarique « Pristerene 4931 » de la société Uniqema
- (6) 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline « Pilnox TMQ » de la société Nocil
- 10 (7) N-1,3-diméthylbutyl-N-phénylparaphénylènediamine « Santoflex 6-PPD » de la société Flexsys
- (8) Cire anti-oxydante « Cera SER AO 32 » de la société SER Wax Industry
- (9) Diacrylate de zinc (ZDA) « Dymalink SR633 » de la société Cray Valley
- (10) 2,2'-Dithiodi (éthylammonium)-bis (dibenzylthiocarbamate) « Robac SAA-30 » de la société
RobinsonBrothers
- 15 (11) Polysulfure de diisopropyle xanthate « Robac AS-100 » de la société RobinsonBrothers
- (12) Zinc 2-mercaptotoluimidazole « Vanox ZMTI » de la société Vanderbilt Chemicals

Les résultats présentés dans le Tableau 1 ci-dessus montrent que seules les compositions conformes à l'invention, c'est-à-dire celle comprenant à la fois un copolymère contenant
20 des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%, un sel de formule (I) de dithiocarbamate de formule et de dithioalkyle bis-ammonium et du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre, permettent d'améliorer les coefficients d'amortissement à 23°C, voire à 100°C, par rapport à des compositions
25 comprenant de l'EPDM. Les compositions conformes à l'invention permettent en outre d'améliorer les coefficients d'amortissement à 100°C lorsqu'elle contiennent du soufre moléculaire en absence de ZMTI, ce qui permet leur utilisation dans une plus grande gamme d'application. Ainsi, les compositions conformes à l'invention présentent une meilleure durée de vie, du fait de leur moindre échauffement en continu tout en
30 maintenant en excellent niveau de réduction des vibrations à hautes fréquences.

REVENDICATIONS

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

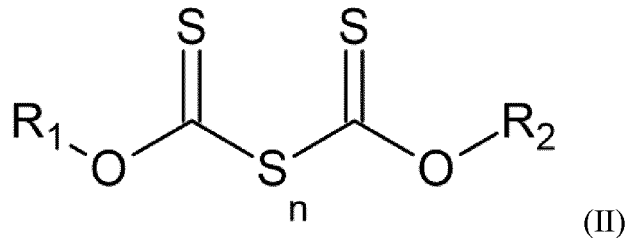
- une matrice élastomère comprenant au moins un copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène, la fraction molaire des unités éthylène dans le copolymère étant compris dans un domaine allant de plus de 50% à 95%,
- une charge renforçante,
- un système de réticulation comportant un sel de formule (I) de dithiocarbamate et de dithioalkyle bis-ammonium, et du soufre moléculaire et/ou au moins un agent donneur de soufre,



sel de formule (I) dans lequel, R₁, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₂, et R₂, identiques ou différents, représente un groupement hydrocarboné divalent en C₂-C₁₂.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est un copolymère d'éthylène et de 1,3-diène.
3. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les unités 1,3-diène sont des unités 1,3-butadiène.
4. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du copolymère contenant des unités éthylène et des unités 1,3-diène est compris dans un domaine allant de 30 à 100 pce, de préférence de 50 à 100 pce.
5. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 15 à 90 pce, de préférence dans un domaine allant de 20 à 60 pce.
6. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle, dans le sel formule (I), R₁ représentent un groupe benzyle et R₂ un groupement hydrocarboné divalent en C₂-C₄.

7. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le sel formule (I) est le 2,2'-Dithiodi (éthylammonium)-bis-(dibenzylthiocarbamate).
8. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux du sel de formule (I), est compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce.
9. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent donneur de soufre est un polysulfure de xanthate de formule (II),



dans laquelle,

° R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₂₀, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, R₁ et R₂ pouvant former ensemble un cycle,

° n est strictement supérieur à 2.

10. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux d'agent donneur de soufre est compris dans un domaine allant de 1 à 20 pce, de préférence de 2 à 10 pce.
11. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le taux de soufre moléculaire est compris dans un domaine allant de 0,5 à 10 pce, de préférence de 0,9 à 5 pce.
12. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant pas de zinc 2-mercaptotolylimidazole, de préférence ne comprenant pas de 2-mercaptotolylimidazol, ou en comprenant moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce.

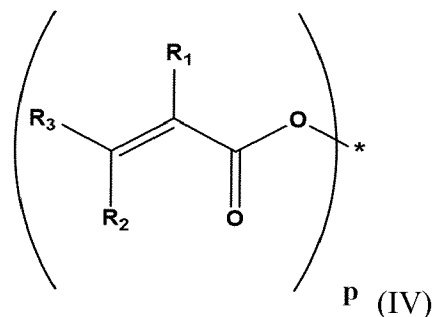
13. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant pas de peroxyde organique, de préférence pas de peroxyde, ou en comprenant moins de 1 pce, de préférence moins de 0,5 pce, de préférence moins de 0,3 pce.

14. Composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant pas de co-agent de réticulation comprenant un dérivé d'acrylate de formule (III) :

[X]_p A (III)

dans laquelle :

- [X]_p correspond à un radical de formule (IV) :



dans laquelle :

- R₁, R₂ et R₃ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C₁-C₈ choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes alkylaryles, les groupes aryles et les aralkyles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R₂ et R₃ pouvant former ensemble un cycle non aromatique,
- (*) représente le point d'attachement du radical de formule (IV) à A,
 - A représente un atome appartenant au groupe constitué par les métaux alcalino-terreux ou les métaux de transition, un atome de carbone, ou un groupement hydrocarboné en C₁-C₃₀ éventuellement interrompu et/ou substitué par un ou plusieurs hétéroatomes,
 - A comprenant p valences libres, p ayant une valeur allant de 2 à 6,
 - étant entendu que les 2 à 6 radicaux X sont identiques ou différents.

15. Article antivibratoire comprenant au moins un élément en caoutchouc qui comprend une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendication 1 à 14, ledit article étant de préférence choisi dans le groupe constitué par les appuis, supports, douilles, coussinets, paliers, poulies d'amortisseurs, tuyaux, tampons et panneaux anti-vibrations, de préférence dans le groupe constitué par les supports anti-vibrations.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/064665**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08K 5/39(2006.01)i; *C08K 3/04*(2006.01)i; *C08K 3/06*(2006.01)i; *C08K 5/372*(2006.01)i; *C08K 5/38*(2006.01)i;
C08K 5/00(2006.01)i; *C08L 23/08*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K; C08L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019002771 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 03 January 2019 (2019-01-03) page 8, lines 22-24 page 11, lines 1-2 page 18, lines 25-27 examples	1-15
A	EP 1357150 A1 (MATERIALS ENGINEERING RES LAB [GB]) 29 October 2003 (2003-10-29) paragraph [0030] examples claims 11,12	1-15
A	EP 0892013 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 20 January 1999 (1999-01-20) page 26, lines 48-50 page 28, lines 50-52 example 1	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 2024

Date of mailing of the international search report

04 September 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)
 Telephone No. (+31-70)340-2040
 Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Behm, Sonja

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/EP2024/064665

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019002771	A1	03 January 2019	NONE	
EP	1357150	A1	29 October 2003	EP 1357150 A1	29 October 2003
				US 2003204008 A1	30 October 2003
EP	0892013	A1	20 January 1999	EP 0892013 A1	20 January 1999
				KR 19990013885 A	25 February 1999
				MY 133037 A	31 October 2007
				US 6218469 B1	17 April 2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2024/064665

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C08K5/39 C08K5/00	C08K3/04 C08L23/08
	C08K3/06	C08K5/372
		C08K5/38
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2019/002771 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 3 janvier 2019 (2019-01-03) page 8, lignes 22-24 page 11, lignes 1-2 page 18, lignes 25-27 exemples	1 - 15
A	EP 1 357 150 A1 (MATERIALS ENGINEERING RES LAB [GB]) 29 octobre 2003 (2003-10-29) alinéa [0030] exemples revendications 11,12	1 - 15
A	EP 0 892 013 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 20 janvier 1999 (1999-01-20) page 26, lignes 48-50 page 28, lignes 50-52 exemple 1	1 - 15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
27 août 2024	04/09/2024	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Behm, Sonja	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/064665

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019002771	A1	03-01-2019	AUCUN	

EP 1357150	A1	29-10-2003	EP 1357150 A1	29-10-2003
			US 2003204008 A1	30-10-2003

EP 0892013	A1	20-01-1999	EP 0892013 A1	20-01-1999
			KR 19990013885 A	25-02-1999
			MY 133037 A	31-10-2007
			US 6218469 B1	17-04-2001
