

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 novembre 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/094971 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
C10M 173/02, B29C 33/64, C08L 83/04, C10M 107/50
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01723
- (22) Date de dépôt international : 22 mai 2002 (22.05.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
01/06816 23 mai 2001 (23.05.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
GUICHARD, Gérald [FR/FR]; 13, rue du Pilat, F-69700
GIVORS (FR). HAWKINS, Ian [GB/FR]; 6, rue de la
Baviodièrre, F-69670 VAUGNERAY (FR).
- (74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
Recherches de Lyon - BP 62, F-69192 SAINT-FONS (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A LUBRICATING COMPOSITION BASED ON POLYSILOXANES NOT RELEAS-
ING HYDROGEN

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION LUBRIFIANTE A BASE DE POLYSILOXANES NE DE-
GAGEANT PAS D'HYDROGENE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a lubricating composition, characterised in that it comprises mixing two previously prepared oil-in-water emulsions (A) and (B): the prior emulsion (A) comprises: (a) at least a non-reactive linear polyorganosiloxane oil comprising per molecule at least 2 % in number of organic substituents bound to the silicon atoms which are aryl, alkylarylene and/or arylenealkyl radicals; (b) at least a polyorganosiloxane resin bearing hydroxyl groups and comprising at least two different siloxyl units selected among those of formula (R¹)₃SiO_{1/2}(M), (R¹)₂SiO_{2/2}(D), R¹SiO_{3/2}(T) and SiO_{4/2}(Q), one at least of said units being a unit T or Q, R¹ representing an organic substituent; (c) at least a crosslinking agent soluble in the silicone phase comprising at least two functions capable of reacting with the polyorganosiloxane resin(s) (b); (d) a condensation catalyst capable of catalysing the reaction of the constituent (b) with the constituent (c); (e) a surfactant; and (f) water; the prior emulsion (B) comprises: (a') at least a reactive linear polyorganosiloxane oil comprising at least two OH groups per molecule, and the constituents (b), (c), (d), (e) and (f) mentioned above; each of the prior emulsions (A) and (B) comprises: 5 to 95 parts by weight of constituent (a) or (a'); 0.5 to 50 parts of constituent (b); 0.1 to 20 parts of constituent (c); 0.05 to 10 parts of constituent (d); for 100 parts of the sum (a) + (b) + (c) + (d) or (a') + (b) + (c) + (d); the amounts of surfactant and water being sufficient to obtain an oil-in-water emulsion; and the weight ratio emulsion (A)/emulsion (B) ranges between 1.5 and 4.

(57) Abrégé : La présente invention concerne procédé de préparation d'une composition lubrifiante, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange direct de deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable : "l'émulsion préalable (A) comprend : (a) au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive comprenant par molécule au moins 2 % en nombre des substituants organiques liés aux atomes de silicium qui sont des radicaux aryles, alkylarylènes et/ou arylènealkyles ; (b) au moins une résine polyorganosiloxane porteuse de groupes hydroxyles et comportant au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule (R¹)₃SiO_{1/2}(M) ; (R¹)₂SiO_{2/2}(D) ; R¹SiO_{3/2}(T) et SiO_{4/2}(Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, R¹ représentant un substituant organique ; (c) au moins un réticulant soluble dans la phase silicone comprenant au moins deux fonctions capables de réagir avec la (ou les) résine(s) polyorganosiloxane(s) (b) ; (d) un catalyseur de condensation capable de catalyser la réaction du constituant (b) avec le constituant (c) ; (e) un tensioactif ; et (f) de l'eau ; "l'émulsion préalable (B) comprend : (a') au moins une huile polyorganosiloxane linéaire réactive comportant au moins deux groupements OH par molécule ; et les constituants (b), (c), (d), (e) et (f) mentionnés supra ; "chacune des émulsions préalables (A) et (B) comprend : 5 à 95 parties en poids du constituant (a) ou (a') ; 0,5 à 50 parties du constituant (b) ; 0,1 à 20 parties du constituant (c) ; 0,05 à 10 parties du constituant (d) ; pour 100 parties de la somme (a) + (b) + (c) + (d) ou (a') + (b) + (c) + (d) ; les quantités de tensioactifs et d'eau étant suffisantes pour l'obtention d'une émulsion huile-dans-eau ; et "le rapport pondéral émulsion (A)/émulsion (B) se situe dans l'intervalle allant de 1,5 à 4.

WO 02/094971 A1



(84) **États désignés** (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

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

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION LUBRIFIANTE A BASE
DE POLYSILOXANES NE DEGAGEANT PAS D'HYDROGENE

l'invention concerne un procédé perfectionné de préparation d'une composition
5 lubrifiante, appropriée notamment à la lubrification des vessies de vulcanisation utilisées
lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-
pneumatiques. L'invention concerne encore les compositions lubrifiantes ainsi obtenues.
Elle concerne encore leur utilisation pour la lubrification d'articles divers, notamment les
vessies de vulcanisation ainsi que les bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.
10 Elle concerne également les articles divers, notamment les vessies de vulcanisation ainsi
que les bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques, revêtus de ladite composition
lubrifiante.

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

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

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

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

Pour cette raison, la surface externe de la vessie ou la surface interne de l'enveloppe crue ou non vulcanisée est revêtue d'un lubrifiant approprié, parfois désigné sous le nom de "ciment de chemisage", de manière à faciliter le glissement, et de minimiser ainsi les risques de collage, entre la surface externe de la vessie et la surface interne de l'enveloppe crue. Outre d'excellentes propriétés de glissement, les différentes qualités que l'on doit attendre d'une bonne composition lubrifiante sont d'avoir d'excellentes propriétés de durabilité (la durabilité d'une composition lubrifiante correspond au nombre de pneumatiques réalisés sans dégradation de la surface externe de la vessie) et d'excellentes propriétés d'élasticité (marquées par un allongement à la rupture en traction du film de composition lubrifiante réticulée, au moins égal à 200 %, mesuré selon la norme AFNOR-T 46002).

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

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

Des exemples d'agent réticulant à fonction(s) Si-H sont le méthyltrihydrogénosilane et le diméthylidihydrogénosilane. L'inconvénient des compositions lubrifiantes de ce type est leur instabilité au stockage. On constate en effet un crémage de l'émulsion suite au dégagement d'hydrogène pendant le transport et la conservation de la composition lubrifiante. Le dégagement d'hydrogène responsable de l'instabilité des compositions de l'art antérieur résulte essentiellement de la décomposition des constituants à fonction(s) Si-H.

La préparation de compositions lubrifiantes à partir de constituants ne comprenant pas la fonction Si-H, et présentant au demeurant d'excellentes propriétés de glissement, de durabilité et d'élasticité est donc fortement souhaitable.

Les compositions faisant l'objet de EP-A-0 635 559 sont des compositions lubrifiantes à base de polysiloxanes répondant en partie à ces exigences. Ces compositions sont notamment plus stables en ce qu'elles ne dégagent pas d'hydrogène en cours de stockage.

Ces compositions, qui se présentent sous la forme d'émulsions, comprennent à titre de constituants essentiels, un polydiméthylsiloxane non réactif, un polydiméthylsiloxane réactif, de préférence à terminaison hydroxy ou alcoxy et un agent réticulant à base d'un organosilane hydrolysable. Leur durabilité est cependant
5 insuffisante pour une utilisation pratique dans la production de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.

La présente invention fournit un procédé perfectionné de préparation d'une composition lubrifiante améliorée ne dégageant pas d'hydrogène et présentant par surcroît d'excellentes propriétés de glissement, de durabilité et d'élasticité, ce qui les rend
10 parfaitement appropriées notamment à la lubrification des vessies de vulcanisation utilisées lors du façonnage et de la vulcanisation des bandages pneumatiques et semi-pneumatiques.

Plus précisément, la présente invention a trait à un procédé de préparation d'une composition lubrifiante se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange direct de deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable, lesdites émulsions préalables (A) et (B) répondant aux
15 caractéristiques de constitution (i) à (4i) suivantes :

(i) l'émulsion préalable (A) comprend :

(a) au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive aux propriétés
20 lubrifiantes, présentant une viscosité dynamique de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ à $30 \cdot 10^2$ Pa.s à 25°C et consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire :

- dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et
25 arylalkylènes,

- et, de préférence, dont, par molécule, au moins 2 % en nombre desdits substituants organiques monovalents liés aux atomes de silicium sont des radicaux aryles, alkylarylènes et/ou arylalkylènes ;

(b) au moins une résine polyorganosiloxane porteuse, avant émulsification, de substituants hydroxyles condensables et comportant avant émulsification au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^1)_3SiO_{1/2}(M)$; $(R^1)_2SiO_{2/2}(D)$; $R^1SiO_{3/2}(T)$ et $SiO_{4/2}(Q)$, l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, formules dans lesquelles R^1 représente un substituant organique monovalent, le nombre moyen par molécule de
30 radicaux organiques R^1 pour un atome de silicium étant compris entre 1 et 2 ; et ladite résine présentant une teneur pondérale en substituants hydroxyles allant de 0,1 à 10% en poids, et, de préférence de 0,2 à 5% en poids ;

- (c) au moins un réticulant soluble dans la phase silicone comprenant au moins deux fonctions capables de réagir avec la (ou les) résine(s) polyorganosiloxane(s) (b) ;
- (d) un catalyseur de condensation capable de catalyser la réaction du constituant
- 5 (b) avec le constituant (c) ;
- (e) un tensioactif ; et
- (f) de l'eau,
- (2i) l'émulsion préalable (B) comprend :
- (a') au moins une huile polyorganosiloxane linéaire réactive comportant au moins
- 10 deux groupements OH par molécule et présentant une viscosité dynamique allant de $5 \cdot 10^{-2}$ à $30 \cdot 10^2$ Pa.s à 25°C ; et
- les constituants (b), (c), (d), (e) et (f) mentionnés supra à propos de la constitution de l'émulsion préalable (A) ;
- (3i) chacune des émulsions préalables (A) et (B) présente la composition pondérale
- 15 suivante, la composition pondérale de (A) pouvant être identique ou différente de celle de (B) :
- de 5 à 95 parties en poids du constituant (a) pour l'émulsion (A) ou du constituant (a') pour l'émulsion (B) ;
 - de 0,5 à 50 parties en poids du constituant (b) ;
 - 20 - de 0,1 à 20 parties en poids du constituant (c) ;
 - de 0,05 à 10 parties en poids du constituant (d) ;
- pour 100 parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) ou (a') + (b) + (c) + (d) ;
- les quantités de tensioactifs et d'eau étant suffisantes pour l'obtention d'une
- 25 émulsion huile-dans-eau ; et
- (4i) le rapport pondéral émulsion (A)/émulsion (B), au moment du mélange des émulsions préalables, se situe dans l'intervalle allant de 1,5 à 4, de préférence de 1,8 à 3, et de manière plus préférée de 2,1 à 2,6.
- Les constituants (a), (a'), (b), (c), (d) et (e) des émulsions sont définis en référence
- 30 à leur structure chimique initiale, c'est-à-dire celle qui les caractérise avant émulsification. Dès lors qu'ils sont en milieu aqueux, la structure des constituants est susceptible d'être grandement modifiée suite aux réactions d'hydrolyse et de condensation.
- Par viscosité dynamique, on entend dans le cadre de l'invention la viscosité de type Newtonienne, c'est-à-dire la viscosité dynamique, mesurée de manière connue en soi à
- 35 une température donnée, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Chacune des huiles polydiorganosiloxanes non réactives du constituant (a) présente une viscosité dynamique généralement comprise entre 5.10^{-2} et 30.10^2 Pa.s à 25° C. De préférence, la viscosité dynamique varie entre 5.10^{-2} et 30 Pa.s, mieux encore entre 0,1 et 5 Pa.s.

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

A titre de constituant (a) préféré, on peut citer les polyorganosiloxanes linéaires :

- constitués le long de chaque chaîne :
 - 10 • des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,
 - des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$, et
 - des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$ et des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$,
 - 15 éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,
- et bloqués à chaque extrémité de chaîne par un motif de formule $(R^4)_3SiO_{1/2}$ dont les radicaux R^4 , identiques ou différents, sont des radicaux R^2 et R^3 ;
- où les radicaux R^2 et R^3 , substituants organiques monovalents des divers motifs siloxyles mentionnés supra, ont les définitions suivantes :
 - 20 • les radicaux R^2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_6 (tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle), les radicaux cycloalkyles en C_3-C_8 (tels que par exemple cyclopentyle, cyclohexyle), et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_2-C_8 (tels que par exemple
 - 25 vinyle, allyle),
 - les radicaux R^3 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux ayles en C_6-C_{10} (tels que par exemple phényle, naphtyle), les radicaux alkylarylènes en C_6-C_{15} (tels que par exemple tolyles, xylyle), les radicaux arylalkylènes en C_6-C_{15} (tels que par exemple benzyle) ; et
- 30 - où 5 à 50 %, et mieux 8 à 35 %, en nombre des substituants R^2 , R^3 et R^4 sont des radicaux aromatiques R^3 .

La présence dans le (ou les) polyorganosiloxane(s) formant le constituant (a), en mélange avec les motifs siloxyles conformes mentionnés supra, de motifs de structure différente, par exemple de formule $R^4SiO_{3/2}$ et/ou $SiO_{4/2}$ n'est pas exclue dans la

35 proportion d'au plus 2 % (ce % exprimant le nombre de motifs $R^4SiO_{3/2}$ et/ou $SiO_{4/2}$ pour 100 atomes de silicium).

De manière plus préférée, le constituant (a) consiste dans au moins un polyorganosiloxane linéaire :

- constitués le long de chaque chaîne :
 - des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$ associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,
 - 5 • des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$ associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$;
 - et bloqués à chaque extrémité de chaîne par un motif de formule $(R^2)_3SiO_{1/2}$;
 - où les radicaux R^2 et R^3 ont les définitions suivantes :
 - les radicaux R^2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle et isopropyle,
 - 10 • les radicaux R^3 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux phényle, tolyles et benzyle ; et
 - où 5 à 50 %, et mieux 8 à 35 %, en nombre des substituants R^2 et R^3 sont des radicaux phényle, tolyles et/ou benzyle.

De manière avantageuse, on met en œuvre comme constituant (a) au moins un polyorganosiloxane linéaire ayant, par molécule, un rapport (en nombre) substituants aromatiques R^3/Si au moins égal à 0,04, de préférence allant de 0,09 à 1 et mieux allant de 0,16 à 0,7.

Le constituant (a) est généralement introduit dans l'émulsion préalable (A) à raison de 5 à 95 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange des constituants (a) + (b) + (c) + (d), de préférence à raison de 50 à 95, mieux encore à raison de 75 à 95.

Chacune des huiles polydiorganosiloxanes linéaires réactives du constituant (a') présentant au moins deux groupements OH par molécule, possède une viscosité dynamique à 25° C généralement comprise entre 5.10^{-2} et 30.10^2 Pa.s. De préférence, la viscosité varie entre 5.10^2 et 30 Pa.s, mieux encore entr 0,1 et 5 Pa.s.

Dans le cadre de l'invention, le terme "réactive" désigne la réactivité du constituant (a') vis-à-vis des agents de réticulation (c) et/ou (g) présents dans les émulsions préalables (A) et (B) ; le constituant (g) optionnel sera défini plus loin dans ce mémoire.

De préférence, le constituant (a') réagit avec l'agent de réticulation dans les conditions de préparation de l'émulsion.

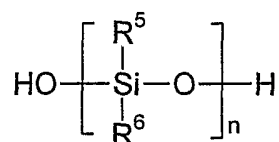
Les substituants organiques monovalents de l'huile (a') sont : des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ; des radicaux alcényles linéaires ou ramifiés ; des radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles ; des radicaux cycloalkylalkylènes ou cycloalcénylalkylènes ; ces radicaux sont éventuellement substitués par des groupements -OH et/ou amino (éventuellement substitué) et/ou halogène et/ou cyano. Le substituant du groupement amino peut être un radical alkyle, un radical cycloalkyle ou un radical cycloalkylalkylène.

A titre d'halogène on peut mentionner le chlore, le fluor, le brome ou l'iode, le fluor étant plus spécifiquement approprié.

De façon avantageuse, les substituants organiques de (ou des) huile(s) (a') sont : des radicaux alkyles en C₁-C₆ ; cycloalkyles en C₃-C₈ ; alcényles en C₂-C₈ ; ou
 5 cycloalcényle en C₅-C₈ ; lesdits radicaux éventuellement substitués par hydroxyle et/ou amino (éventuellement substitué), et/ou halogéno, et/ou cyano.

Les substituants du groupe amino sont par exemple : (C₁-C₆)alkyle ; (C₂-C₈)alcényle ; (C₃-C₈)cycloalkyle.

A titre de constituant (a') préféré, on peut citer les polyorganosiloxanes linéaires de
 10 formule :



dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 10, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent : (C₁-C₆)alkyle ; (C₃-C₈)cycloalkyle ; (C₂-C₈)alcényle ;
 15 (C₅-C₈)cycloalcényle ; chacun des radicaux précités étant éventuellement substitué par un atome d'halogène (et de préférence le fluor) ou un reste cyano.

Les huiles du constituant (a') les plus utilisées, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont celles pour lesquelles R⁵ et R⁶ sont indépendamment choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclohexyle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. De
 20 manière très préférée, 80% en nombre de ces radicaux sont des radicaux méthyle.

En pratique, on privilégiera, en tant qu'huile(s) (a'), les α,ω-dihydroxypolydiméthylsiloxanes, et en particulier les huiles de ce type préparés par le procédé de polymérisation anionique décrit dans les brevets américains précités :
 US 2 891 920 et surtout US 3 294 725 (cités comme référence).

25 Le constituant (a') est introduit dans l'émulsion préalable (B) à raison de 5 à 95 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange des constituants (a') + (b) + (c) + (d), de préférence à raison de 50 à 95, mieux encore à raison de 75 à 95.

Le constituant (b) est formé d'au moins une résine polyorganosiloxane, porteuse avant émulsification de groupes hydroxyles condensables.

30 Dans les motifs constitutifs de ces résines, chaque substituant R¹ représente un groupe organique monovalent.

De façon générale, R^1 est un radical hydrocarboné en C_1 - C_{20} portant éventuellement un ou plusieurs substituants.

Des exemples de radicaux hydrocarbonés sont : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; un radical alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; un radical cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; ou un radical cycloalcényle ayant de 5 à 8 atomes de carbone.

Les substituants du radical hydrocarboné peuvent être des groupes $-OR'$ ou $-O-CO-R'$ dans lesquels R' est un radical hydrocarboné tel que défini ci-dessus pour R^1 , non substitué.

D'autres substituants du radical hydrocarboné peuvent être des fonctions aminées, amidées, époxydées ou uréido.

A titre d'exemple de substituants du radical hydrocarboné, on compte les fonctions aminées de formule :

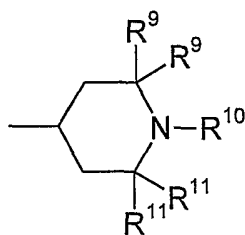
- $-R_a-NR^7R^8$ dans laquelle :

R_a représente un lien valentiel ou représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, en C_1 - C_{10} ;

et R^7 et R^8 représentent indépendamment : H ; un radical (C_1 - C_6) alkyle ; un radical (C_3 - C_8) cycloalkyle ; ou un radical (C_6 - C_{10}) aryle ;

- $-R_b-NH-R_c-NR^7R^8$ dans laquelle R_b et R_c , identiques ou différents, sont tels que définis pour R_a ci-dessus ; et R^7 et R^8 sont tels que définis ci-dessus ;

- la fonction de formule :



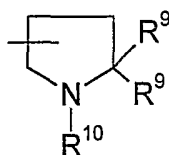
dans laquelle R^9 et R^{11} , identiques ou différents représentent :

(C_1 - C_3) alkyle et par exemple méthyle ; ou (C_6 - C_{10}) aryle et par exemple phényle ;

R^{10} représente : un atome d'hydrogène ; (C_1 - C_6) alkyle, par exemple méthyle ; (C_2 - C_7) alkylcarbonyle ; (C_6 - C_{10}) aryle et par exemple phényle ; (C_6 - C_{10}) aryl- (C_1 - C_6) alkylène et par exemple benzyle ; ou bien encore R^{10} représente O ;

et

- la fonction de formule :



dans laquelle R^9 et R^{10} sont tels que définis ci-dessus.

Il est cependant préférable que la concentration en fonctions -OR', -O-CO-R', aminées, amidées, époxydées ou uréido, lorsqu'elles sont présentes dans la résine soit limitée, de façon à ne pas dépasser le seuil de tolérance au-delà duquel la stabilité de l'émulsion serait compromise.

Les résines silicones (b) sont des polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, DQ, DT et MDT hydroxylées et des mélanges de celles-ci. Dans ces résines, chaque groupement OH est porté par un atome de silicium appartenant à un motif M, D ou T.

De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines organopolysiloxanes hydroxylées ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, on peut citer les résines DT et MDT hydroxylées comprenant au moins 20% en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement hydroxyle allant de 0,1 à 10% et, mieux, de 0,2 à 5%. Dans ce groupe de résines plus préférentielles, celles où le nombre moyen de substituants R^1 pour un atome de silicium est compris, par molécule, entre 1,2 et 1,8, conviennent plus particulièrement. De manière encore plus avantageuse, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80% en nombre des substituants R^1 sont des radicaux méthyle.

La résine (b) est liquide à température ambiante. De manière préférée, la résine présente une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 0,2 et 200 Pa.s.

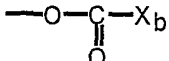
La résine est incorporée dans les émulsions préalables (A) et (B) à raison de 0,5 à 50 parties en poids pour cent parties en poids de la somme des constituants (a), (b), (c) et (d) ou (a'), (b), (c) et (d), de préférence à raison de 3 à 30, mieux de 5 à 15 parties en poids.

Le constituant (c) consistant dans au moins un réticulant soluble dans la phase silicone comprend au moins deux fonctions capables de réagir avec la (ou les) résine(s) (b) de façon à provoquer une réticulation de la (ou des) résine(s). De manière avantageuse, lesdites fonctions réactives du réticulant réagissent avec la résine dans les conditions de préparation de l'émulsion.

A titre de constituant (c) préféré, on peut citer les réticulants de formule :



dans laquelle :

- a est 0, 1 ou 2 ;
- 5 - Y est un groupe monovalent organique ; et
- les groupes Zi, identiques ou différents, sont choisis parmi : $-OX_a$, 

et $-O-N=CX_1X_2$, dans lesquels X_a , X_b , X_1 et X_2 sont indépendamment des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, en C_1 - C_{10} ; étant entendu que X_1 et X_2 peuvent en outre
10 représenter l'hydrogène et que X_a est un radical éventuellement substitué par $(C_1$ - $C_3)$ alcoxy.

Selon un mode de réalisation plus préféré de l'invention, a représente 0 ou 1, de telle sorte que le réticulant a pour formule : $Si(Zi)_4$ ou $YSi(Zi)_3$.

De préférence encore, les groupes Zi sont identiques entre eux.

15 Un groupe plus préféré de réticulant est formé en particulier par l'ensemble des organotrialkoxysilanes, des organotriacyloxysilanes, des organotrioximosilanes et des tétraalkylsilicates.

S'agissant des groupes Y, ont choisit plus particulièrement les radicaux : $(C_1$ - $C_6)$ alkyle ; $(C_2$ - $C_8)$ alcényle ; $(C_3$ - $C_8)$ cycloalkyle ; $(C_6$ - $C_{10})$ aryle ; $(C_6$ - $C_{15})$ alkylarylène ;
20 ou $(C_6$ - $C_{15})$ arylalkylène.

A titre d'exemple de groupes Y, on citera les radicaux méthyle, éthyle, vinyle ou phényle.

Les groupes Zi sont avantageusement choisis parmi $(C_1$ - $C_{10})$ alcoxy ; $(C_1$ - $C_{10})$ alcoxy- $(C_1$ - $C_3)$ alcoxy ; $(C_1$ - $C_{10})$ alkylcarbonyloxy ; ou un groupe oxime
25 $-O-N=CX_1X_2$ dans lequel X_1 et X_2 sont indépendamment H ou $(C_1$ - $C_{10})$ alkyle.

Préférentiellement, Zi représente méthoxy, éthoxy, propoxy, méthoxyéthoxy, acétoxy ou un groupe oxime.

A titre de constituant (c) spécialement préféré, on peut citer le (ou les) alkyltrialcoxysilane(s) de formule $YSi(Zi)_3$ dans laquelle Y est $(C_1$ - $C_6)$ alkyle ou
30 $(C_2$ - $C_8)$ alcényle et Zi est $(C_1$ - $C_{10})$ alcoxy.

Parmi ceux-ci, on peut citer le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, l'éthyltriéthoxysilane et/ou le vinyltriméthoxysilane.

Chaque émulsion préalable (A) et (B) comprend de 0,1 à 20 parties en poids, pour cent parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) ou (a') + (b) + (c)
35 + (d), du constituant (c), de préférence de 0,2 à 10 parties en poids, mieux de 0,5 à 5.

Le catalyseur de condensation (d) est choisi parmi ceux conventionnellement utilisés dans la technique pour catalyser la réticulation de résines du type (b) à l'aide d'agents de réticulation du type (c) définis ci-dessus.

Des exemples de catalyseurs utilisables dans le cadre de l'invention sont les sels organométalliques, et les titanates tels que l'orthotitanate de tétrabutyle. A titre de sel organométallique, on peut mentionner le naphténate de zirconium et l'octylate de zirconium.

Ledit catalyseur est de préférence un composé catalytique à l'étain, généralement un sel d'organoétain.

Les sels d'organoétain utilisables sont décrits en particulier dans l'ouvrage de NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), page 337. On peut également définir comme composé catalytique à l'étain, soit des distannoxanes, soit des polyorganostannoxanes, soit le produit de réaction d'un sel d'étain, en particulier d'un dicarboxylate d'étain sur du polysilicate d'éthyle, comme décrit dans le brevet US-A-3 862 919.

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

Selon une autre possibilité, on a recours à un sel d'étain II, tel que SnCl_2 ou l'octoate stanneux.

De façon avantageuse, le catalyseur est le sel d'étain d'un acide organique, tels que le diacétate de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le dilaurate de dioctylétain, le dioctate de dibutylétain, le naphténate de zinc, le naphténate de cobalt, l'octylate de zinc, l'octylate de cobalt et le di(isomercaptoacétate) de dioctylétain.

Les sels d'étain préférés sont les bischélates d'étain (EP-A-147 323 et EP-A-235 049), les dicarboxylates de diorganoétain et, en particulier, les diversatates de dibutyl- ou de dioctylétain (brevet britannique GB-A-1 289 900, le diacétate de dibutyl- ou de dioctylétain, le dilaurate de dibutyl- ou de dioctylétain ou les produits d'hydrolyse des espèces précipitées (par exemple les diorgano et polystannoxanes).

Le catalyseur (d) est généralement introduit dans chacune des émulsions préalables (A) et (B) à raison de 0,05 à 10 parties en poids, pour cent parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) ou (a') + (b) + (c) + (d), de préférence à raison de 0,08 à 5 parties en poids, et mieux encore de 0,1 à 2 parties en poids.

Le dilaurate de dioctylétain est tout particulièrement préféré.

La nature de tensioactif (e) sera facilement déterminée par l'homme du métier, l'objectif étant de préparer une émulsion stable.

Les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques et zwitterioniques peuvent être employés seuls ou en mélange.

A titre de tensioactif anionique, on peut mentionner les sels de métaux alcalins des acides hydrocarbonés aromatiques sulfoniques ou les sels de métaux alcalins d'acides alkylsulfuriques.

Les tensioactifs non-ioniques sont plus particulièrement préférés dans le cadre de l'invention. Parmi ceux-ci, on peut citer les éthers alkyls ou aryliques de poly(oxyde d'alkylène), l'hexastéarate de sorbitan polyoxyéthyléné, l'oléate de sorbitan polyoxyéthyléné ayant un indice de saponification de 102 à 108 et un indice d'hydroxyle de 25 à 35 et les éthers de cétylstéaryle et de poly(oxyde d'éthylène).

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

La quantité de tensioactif (e) est fonction du type de chacun des constituants en présence ainsi que de la nature même du tensioactif utilisé. En règle générale, chaque émulsion préalable comprend de 0,5 à 10% en poids de tensioactif (mieux encore de 0,5 à 5% en poids) et de 40 à 95% en poids d'eau (mieux encore de 45 à 90% en poids).

De façon avantageuse, chaque émulsion préalable (A) et (B) ou seulement une des deux émulsions préalables (A) ou (B) peut comprendre en outre un constituant (g) consistant dans au moins un agent réticulant hydrosoluble choisi parmi les silanes et/ou les polydiorganosiloxanes hydroxylés, ledit réticulant étant porteur, par molécule, en plus d'au moins un groupe OH, d'au moins un groupe organique à fonction Fr, Fr représentant une fonction amino éventuellement substituée, époxy, acryloyle ($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$) éventuellement substituée, méthacryloyle ($-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$) éventuellement substituée, uréido ($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$) éventuellement substituée, thiol éventuellement substituée ou halogène.

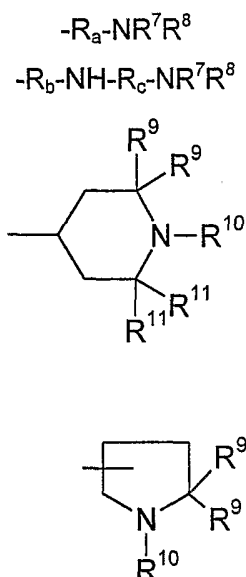
Au sens de la présente invention, on doit entendre par hydrosolubilité, l'aptitude d'un produit à se dissoudre dans l'eau à une température de 25° C, à hauteur d'au moins 5% en poids.

Les substituants organiques éventuels du réticulant autres que le (ou les) groupe(s) OH et le (ou les) groupe(s) organique(s) à fonction Fr, sont : des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; des radicaux cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone ; des radicaux alcényles, linéaires ou ramifiés, ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; des radicaux aryles ayant de 6 à 10 atomes de carbone ; des radicaux alkylarylènes ayant de 6 à 15 atomes de carbone ; ou des radicaux arylalkylènes ayant de 6 à 15 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, Fr est une fonction amino éventuellement substituée.

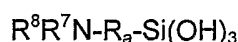
Ainsi, un groupement organique à fonction Fr préféré est un groupement de formule:

5



- 10 où R_a , R_b , R_c , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} et R^{11} sont tels que définis ci-dessus à propos de la définition du constituant (b).

Selon un mode de réalisation plus préféré de l'invention, l'agent réticulant hydrosoluble a pour formule :



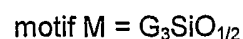
- 15 dans laquelle R_a , R^7 et R^8 sont tels que définis ci-dessus. Encore plus préférablement, R_a représente (C_1-C_{10}) alkylène, et R^7 et R^8 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6) alkyle.

A titre d'exemple, on peut citer le 3-aminopropyltrihydroxysilane.

- 20 L'agent de réticulation hydrosoluble peut être aussi un polydiorganosiloxane hydroxylé linéaire et/ou cyclique, à motifs siloxyles MD (si linéaire) et/ou D (si cyclique), et/ou une résine polydiorganosiloxane hydroxylée présentant, dans sa structure, des motifs siloxyles T éventuellement associés à des motifs M et/ou D et/ou T, ou bien encore des motifs siloxyles Q associés à des motifs M et/ou D.

- 25 Ce polydiorganosiloxane linéaire, cyclique ou en réseau n'est pas substitué par des fonctions organiques hydrolysables telles que des fonctions alcoxy.

Dans ces polydiorganosiloxanes, les motifs siloxyles M, D, T et Q sont définis comme suit :



motif D = $G_2SiO_{2/2}$

motif T = $GSiO_{3/2}$

motif Q = $SiO_{4/2}$,

G étant un substituant organique qui répond à la définition donnée supra pour les
5 "substituants organiques éventuels" ou bien représente un groupe hydroxyle ou bien encore est une fonction Fr, étant entendu que dans chaque structure moléculaire, au moins un des symboles G représente un groupe hydroxyle et au moins un autre des symboles G représente une fonction Fr.

De manière préférée, G est : (C₁-C₈)alkyle (par exemple méthyle, éthyle,
10 isopropyle, tertibutyle et n-hexyle) ; hydroxyle ; (C₂-C₈)alcényle (par exemple vinyle ou allyle) ; ou bien encore une fonction Fr, les fonctions Fr préférées étant telles que définies ci-dessus.

A titre de polydiorganosiloxanes hydroxylés linéaires, utilisables comme agent de
réticulation (g), on peut citer le polyméthylsiloxane dont les deux extrémités comportent
15 un hydroxyle et donc chaque atome de silicium de la chaîne est porteur d'une fonction Fr.

Ce constituant (g), quand il est présent dans l'émulsion préalable (A) ou (B) ou dans les deux émulsions, est utilisé à raison de 0,5 à 15 parties en poids pour cent parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) + (g) ou (a') + (b) + (c) + (d) + (g), de préférence à raison de 0,6 à 5 parties en poids, et mieux à raison de 0,8 à
20 3 parties en poids.

La présence du constituant (g) améliore notamment la durabilité de la composition lubrifiante.

Chaque émulsion préalable (A) et (B) ou seulement une des deux émulsions préalables (A) ou (B) peut contenir aussi un ou plusieurs ingrédients additionnels tels que
25 par exemple des polymères filmogènes, des lubrifiants complémentaires, des agents anti-friction, des agents de coalescence, des agents mouillants ou dispersants, des charges minérales, des agents d'évacuation de l'air, des agents anti-mousse, des épaississants, des stabilisants, des conservateurs tels que des biocides et des antifongiques, en quantités pouvant varier considérablement, par exemple, entre 0,2 et
30 50% en poids de l'émulsion préalable.

A titre de polymère filmogène, on peut citer par exemple les copolymères styrène-acrylique.

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

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

Des agents mouillants ou dispersables utilisables dans le cadre de l'invention sont par exemple les phosphates et/ou les polyacryliques, tels que par exemple l'hexamétaphosphate de sodium et les polyacrylates de sodium.

Les émulsions préalables (A) et (B) peuvent être préparées de façon conventionnelle par mise en oeuvre des méthodes classiques de l'état de la technique.

Un premier procédé consiste à mettre en émulsion dans une phase aqueuse comprenant l'ensemble des constituants hydrosolubles, un mélange des constituants lipophiles (a) ou (a') , (b), (c), (d), en présence du tensioactif (e).

Des modifications de ce procédé sont naturellement envisageables. Une préémulsion huile dans eau peut être d'abord préparée à partir de quelques-uns seulement des constituants formant l'émulsion finale. Puis les constituants manquants peuvent être ajoutés, soit directement à l'émulsion (cas des constituants hydrosolubles), soit ultérieurement sous la forme d'émulsion (cas des constituants solubles dans la phase silicone).

Ainsi, le catalyseur (d) et le polymère filmogène peuvent être ajoutés, soit directement à la phase silicone avant émulsification, soit après formation de l'émulsion, sous la forme d'une émulsion additionnelle.

L'émulsification peut être directe ou procéder par inversion.

Dans le cas où on procède par inversion, il peut être avantageux de préparer une préémulsion ne contenant qu'une faible proportion d'eau, de procéder à son inversion (par exemple par broyage), puis diluer l'émulsion résultante avec l'eau restante, éventuellement additionnée d'un ou plusieurs constituants hydrosolubles.

Une variante préférée consiste notamment à préparer une préémulsion huile dans eau comprenant l'ensemble des constituants (a) ou (a') , (b) et (c) et éventuellement (g), en présence du tensioactif (e) avant d'ajouter à cette préémulsion les constituants manquants sous la forme d'émulsion(s) additionnelle(s).

Ainsi, selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition lubrifiante se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes (1) et (2) suivantes :

- étape (1) où l'on prépare, à température ambiante (23°C), les émulsions préalables (A) et (B) en utilisant le même mode opératoire comprenant les séquences α , β et γ consistant :

- séquence α : mettre en émulsion dans l'eau (f), un mélange d'huile(s) polydiorganosiloxane(s) non réactive(s) (a) (cas de l'émulsion (A)) ou réactive(s) (a') (cas de l'émulsion (B)), de résine(s) polyorganosiloxane(s) (b), et de réticulant(s) soluble(s) dans la phase silicone (c), en présence du

tensioactif (e), de façon à préparer une émulsion de type huile-dans-eau, éventuellement en préparant dans un premier temps une phase épaisse huile-dans-eau, puis en opérant dans un second temps une dilution avec de l'eau de la phase épaisse obtenue,

- 5 • séquence β : ajouter à l'émulsion précédente, contenant l'ensemble des constituants (a) ou (a'), (b), (c) et (e), une émulsion du catalyseur (d) dans l'eau,
- séquence γ : puis à diluer éventuellement le milieu avec de l'eau en fonction du taux d'extrait sec désiré ;
- 10 - étape (2) où l'on mélange, à température ambiante (23°C), l'émulsion préalable (A) et l'émulsion préalable (B), en opérant sous agitation modérée, selon les proportions qui ont été définies supra au paragraphe (4i) des caractéristiques de constitution des émulsions préalables (A) et (B).

 L'émulsification, à la séquence α , peut être directe ou procéder par inversion. On opère de préférence par inversion.

 Lorsqu'un agent réticulant hydrosoluble (g) est incorporé dans la (ou les) émulsion(s) préalable(s), celui-ci est de préférence incorporé, sous la forme d'une solution aqueuse, au même moment que le catalyseur (d), à une émulsion huile-dans-eau contenant l'ensemble des constituants (a) ou (a'), (b), (c) et (e).

20 L'émulsion additionnelle du catalyseur (d) ainsi que toute émulsion ajoutée à l'émulsion résultant de la séquence α est préparée préféablement en présence du même tensioactif qu'à la séquence α . Cependant, on peut envisager l'utilisation de tout autre type de tensioactif, tel que par exemple un poly(alcool vinylique). Ce dernier tensioactif est tout particulièrement utile dans le cas où l'on souhaite préparer une émulsion additionnelle d'un catalyseur à l'étain.

 Le (ou les) ingrédient(s) additionnel(s) mentionné(s) supra, lorsqu'on en utilise un ou plusieurs, peuvent avantageusement être incorporés, en tout ou partie, dans le (ou les) émulsion(s) préalable(s) au niveau de la séquence α et/ou au niveau de la séquence β et/ou au niveau de la séquence éventuelle γ .

30 Le procédé de l'invention peut comprendre en outre une étape supplémentaire de chauffage de la composition lubrifiante résultante, par exemple à une température allant de 30 à 40°C. Cette étape permet d'accélérer les processus de réticulation. Elle peut être remplacée par une étape de stockage de la composition lubrifiante à température ambiante (23°C) jusqu'à réticulation complète.

Les huiles et résines (a), (a') et (b) ainsi que les réticulants (c) et (g) sont disponibles dans le commerce ou facilement accessibles à l'homme du métier par mise en oeuvre de procédés classiques décrits dans la technique antérieure.

Lorsque la résine (b) ou le réticulant (c) sont fonctionnalisés, la fonctionnalisation
5 est facilement réalisée par réaction de substitution ou d'addition appropriée.

Lorsque le constituant facultatif (g) représente une résine silicone hydrosoluble hydroxylée, celle-ci peut être obtenue :

→ par cohydrolyse :

- d'au moins un silane (S_1) substitué par des fonctions Fr et par des Substituants
10 Organiques Fonctionnels Hydrolysables (**Sofh**) identiques ou différents entre eux, de préférence des $-OR_d$ avec R_d = radical alkyle ;

- avec au moins un silane (S_2) substitué par des **Sofh** identiques ou différents entre eux et par rapport à ceux de (S_1), à l'exclusion de substituants Fr ;

→ par hétérocondensation des hydrolysats dérivant des silanes S_1 et S_2 ;

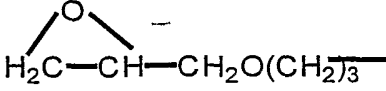
15 → puis par "stripping" ou entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des **Sofh**.

Au sens de l'invention, les substituants organofonctionnels hydrolysables (**Sofh**), susceptibles de générer in situ des composés organiques volatils (COV) lors de la réticulation par condensation sont, par exemple, des alcoxy, des acétoxy, des cétiminoxy, des énoxy.

20 Dans la mesure où les **Sofh** les plus courants sont des alcoxyles $-OR_d$, les mécanismes d'hétérocondensation intervenant sont du type OH/OH et OH/ OR_d , ces OH ou OR_d étant portés par les hydrolysats dérivant des silanes S_1 et S_2 . Les hydrolysats dérivant des **Sofh** sont quant à eux des alcools, dans ce cas de figure.

Ainsi en pratique, le silane S_1 est avantageusement un trialcoxysilane, de
25 préférence un triméthoxysilane, un triéthoxysilane, un méthyldiméthoxysilane ou un méthyldiéthoxysilane, porteur d'une fonction Fr aminée du type :

- 3-aminopropyle ;
- N-méthyl-3-aminopropyle ;
- N-aminoéthyl-3-aminopropyle ;
- 30 • $C_6H_5CH_2NH(CH_2)_2NH-(CH_2)_3-$;
- 3-uréidopropyle ;
- 3-méthacryloxypropyl : $CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3-$;

- 3-glycidyloxypropyl :  (les autres
35 substituants de Si dans l'agent de réticulation (g) étant en ce cas exempts de **Sofh**)

- 3-mercaptopropyl ;
- 3-chloropropyle.

S'agissant de S_2 , les **Sofh** qu'il comprend sont de préférence des radicaux alcoxy en C_1 - C_6 , par exemple : méthoxy, éthoxy ou propoxy.

- 5 Ce silane S_2 , de préférence un alcoxysilane, peut également comporter au moins un substituant alkyle en C_1 - C_6 , par exemple : méthyle, éthyle, propyle.

Ces résines produites par hétérocondensation de S_1 et S_2 sont décrites, notamment, dans la demande de brevet européen EP-A-0 675 128, dont le contenu est intégré par référence dans le présent exposé.

- 10 Selon un deuxième mode de réalisation, le réticulant facultatif (g) est une résine obtenue :

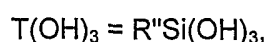
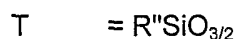
- par hydrolyse d'un silane S_3 substitué par des Fr et des **Sofh**,
- par homocondensation des silanes S_3 hydrolysés,
- et par "stripping" entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des **Sofh**.

- 15 Le silane S_3 est, de préférence, un alcoxysilane Fr substitué. Il peut s'agir, par exemple, d'un trialcoxysilane permettant d'obtenir une résine hydroxylée à motifs T, dénommée également résine T(OH).

Ce silane S_3 peut être du même type que le silane S_1 tel que défini supra.

Les fonctions Fr substituant S_3 répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus.

- 20 Comme illustration de ce deuxième mode de mise en oeuvre d'un réticulant (g) de type résine polydiorganosiloxane, on peut citer celui obtenu à partir de γ -aminopropyltriéthoxysilane hydrolysé et soumis à un "stripping" de l'éthanol formé par l'hydrolyse. La résine polyhomocondensée obtenue, est un mélange d'oligomères contenant de 4 à 10 silicium et comprenant des motifs :



- 30 ces motifs étant respectivement présents en quantité décroissante, avec $R'' = NH_2-(CH_2)_3$. Ils agissent par exemple d'une résine T(OH) aminée.

Entrent aussi dans le cadre de la présente invention, les compositions lubrifiantes susceptibles d'être obtenues par la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être décrit comprenant le mélange direct des deux émulsions (A) et (B) faites au préalable.

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

Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante pour la lubrification de la vessie de vulcanisation, en caoutchouc et dilatable, lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.

La composition lubrifiante de l'invention peut être appliquée de façon quelconque, et par exemple par pulvérisation, par brossage ou encore à l'aide d'une éponge ou d'un pinceau. Il est préférable d'opérer de façon à recouvrir l'article à revêtir d'une couche régulière de revêtement.

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

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

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

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

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

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

- la vessie initialement revêtue de la composition lubrifiante (lubrification directe) et chauffée à 80-180°C, et de préférence à 130-170°C, est utilisée (sans revêtement ultérieur de la vessie, mais en réalisant un revêtement sur le premier bandage ou les deux premiers bandages) pendant 5 à 10 cycles (chaque cycle aboutissant à la fabrication d'un bandage différent), puis

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

La présente invention concerne donc également l'utilisation de la composition lubrifiante pour la lubrification des bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques crus,

comportant ou non sur leur surface externe des éléments qui constitueront la bande de roulement externe destinée à venir au contact du sol.

La composition lubrifiante de l'invention ne comprend aucun constituant à liaison Si-H de telle sorte que le risque de dégagement d'hydrogène en cours de stockage ou de transport est nul.

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

Avantageusement, la vessie dilatable, en caoutchouc, avant d'être revêtue sur sa surface externe (celle qui vient au contact du bandage) d'une composition lubrifiante préparée selon le procédé de la présente invention, peut subir un pré-traitement consistant à appliquer de façon quelconque (par exemple par pulvérisation, par brossage, ou à l'aide d'une éponge ou d'un pinceau) une couche régulière d'une composition primaire se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, ladite émulsion étant obtenue par le procédé comprenant le mélange direct des deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable, qui sont définies supra, mais en utilisant cette fois des proportions des deux émulsions préalables (A) et (B) qui sont telles que le rapport pondéral émulsion (A) / émulsion (B), au moment du mélange direct, se situe maintenant dans l'intervalle allant de 0,1 à 0,7, de préférence de 0,3 à 0,5, et de manière plus préférée de 0,35 à 0,45.

La présente invention concerne encore les articles lubrifiés à l'aide de la composition lubrifiante susceptible d'être obtenue par la mise en œuvre du procédé qui vient d'être décrit comprenant le mélange direct des deux émulsions (A) et (B) faites au préalable.

Plus particulièrement, l'invention concerne :

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

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

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

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

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre une composition lubrifiante (composition lubrifiante 1) préparée selon le procédé de la présente invention comprenant un agent réticulant hydrosoluble (constituant (g))

5

Etape (1) :

On prépare les émulsions préalables (A) et (B) dont la nature et les proportions de leurs constituants sont données respectivement dans les tableaux 1 et 2 suivants.

10

TABLEAU 1 : émulsion (A)

Nature du constituant	Identification	Pourcentage en poids dans l'émulsion
Huile siloxane phénylée M-(D ^{Ph/Me}) ₂₀ -(D) ₈₀ -M de viscosité dynamique égale à 10 ⁻¹ Pa.s à 25° C ⁽¹⁾	Constituant (a)	39,92
Résine MDT-OH ⁽²⁾	Constituant (b)	5,71
Méthyltriéthoxysilane	Constituant (c)	0,38
Emulsion de dilaurate de dioctylétain ⁽³⁾	Constituant (d)	0,24
Alcool isotridécylque polyéthoxylé ⁽⁴⁾	Constituant (e)	2,71
NH ₂ -(CH ₃) ₃ -Si(OH) ₃ ⁽⁵⁾	Constituant (g)	2,42
Agent anti-mousse		0,20
Agent anti-oxydant		0,05
Bactéricide		0,02
Epaississant (gomme xanthane)		0,11
Agent mouillant		0,30
Eau distillée		47,94

		100

⁽¹⁾Huile siloxane phénylée :

M = motif (CH₃)₃SiO_{1/2}

D = motif (CH₃)₂SiO_{2/2}

D^{Ph/Me} = motif (C₆H₅)(CH₃)SiO_{2/2}

Ph = C₆H₅

15

⁽²⁾Résine MDT présentant un taux d'hydroxylation de 0,5% en poids, un nombre moyen par molécule de radicaux organiques pour un atome de silicium de 1,5, une viscosité dynamique à 25° C de 0,1 Pa.s et les proportions suivantes de motifs siloxyles :

5 M : 17% en mole

D : 26% en mole

T : 57% en mole.

⁽³⁾Emulsion de dilaurate de dioctylétain à 37,5% en poids dans l'eau préparée en utilisant de l'alcool polyvinylique en tant que tensioactif.

10 ⁽⁴⁾ Mélange de 15% d'eau et de 85% d'alcool isotridécyclique éthoxylé par 8 à 9 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool isotridécyclique.

⁽⁵⁾ Solution aqueuse contenant 23% en poids de silane.

TABLEAU 2 : émulsion (B)

Nature du constituant	Identification	Pourcentage en poids dans l'émulsion
Polydiméthylsiloxane linéaire hydroxylé à terminaisons $(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$ de viscosité dynamique égale à 0,75 Pa.s à 25° C	Constituant (a')	39,92
Résine MDT-OH ⁽¹⁾	Constituant (b)	5,71
Méthyltriéthoxysilane	Constituant (c)	0,38
Emulsion de dilaurate de dioctylétain ⁽²⁾	Constituant (d)	0,24
Alcool isotridécyclique polyéthoxylé ⁽³⁾	Constituant (e)	2,71
$NH_2-(CH_3)_3-Si(OH)_3$ ⁽⁴⁾	Constituant (g)	2,42
Agent anti-mousse		0,20
Agent anti-oxydant		0,05
Bactéricide		0,02
Epaississant (gomme xanthane)		0,11
Agent mouillant		0,30
Eau distillée		47,94
		----- 100

⁽¹⁾Résine MDT présentant un taux d'hydroxylation de 0,5% en poids, un nombre moyen par molécule de radicaux organiques pour un atome de silicium de 1,5, une viscosité dynamique à 25° C de 0,1 Pa.s et les proportions suivantes de motifs siloxyles :

5 M : 17% en mole

D : 26% en mole

T : 57% en mole.

⁽²⁾Emulsion de dilaurate de dioctylétain à 37,5% en poids dans l'eau préparée en utilisant de l'alcool polyvinylique en tant que tensioactif.

10 ⁽³⁾ Mélange de 15% d'eau et de 85% d'alcool isotridécylique éthoxylé par 8 à 9 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool isotridécylique.

⁽⁴⁾ Solution aqueuse contenant 23% en poids de silane.

15 Les émulsions préalables (A) et (B) sont préparées en utilisant le même mode opératoire, comportant les séquences α et β suivantes :

Séquence α :

20 Un mélange composé d'huile siloxane phénylée non réactive (cas de l'émulsion (A)) ou d'huile polydiméthylsiloxane hydroxylée réactive (cas de l'émulsion (B)), de la résine MDT-OH, du méthyltriéthoxysilane, du tensioactif et d'une partie d'eau distillée (selon un rapport eau/tensioactif de 1,2, soit 2,35% en poids d'eau) est homogénéisé au préalable sous agitation modérée (50 tours/minute) pendant 15 minutes à température ambiante (23°C).

25 Le mélange ainsi obtenu est traité par broyage jusqu'à inversion de phase, à l'aide d'un broyeur Moritz®, pour passer d'une phase fluide eau/huile à une phase épaisse huile/eau.

30 La dilution de la phase épaisse obtenue est réalisée sous agitation moyenne en 40 minutes, à l'aide d'une quantité d'eau distillée déterminée pour obtenir une émulsion dont la matière sèche est de 50% (soit 45,59% en poids d'eau). L'agent bactéricide et l'agent antioxydant sont ajoutés pendant la dilution.

Séquence β :

35 On ajoute à l'émulsion précédemment réalisée le silane (g) et le catalyseur (d), puis une homogénéisation sous agitation modérée est opérée pendant 10 minutes, suivie d'une filtration.

On ajoute ensuite à l'émulsion le biocide et l'antimousse, et on agite pendant 10 autres minutes. L'émulsion ainsi obtenue est caractérisée par une granulométrie moyenne de 0,4 μm .

La gomme xanthane et l'agent mouillant sont chargés dans un autre récipient, 5 mélangés pendant 10 minutes sous agitation vive, puis ajoutés à l'émulsion précédemment réalisée. On agite encore, à vitesse modérée, pendant 30 minutes.

L'émulsion finale est caractérisée par une proportion de matière sèche (60 min, 120° C) de 48,8% en poids.

10 Etape (2) :

On mélange, à température ambiante (23 °C), les émulsions préalables (A) et (B), préparées comme indiqué ci-avant, en opérant sous agitation modérée (50 tours/minute) pendant 15 minutes, les émulsions préalables (A) et (B) étant engagées dans les proportions respectives suivantes :

15

TABLEAU 3 : composition lubrifiante 1

Nature émulsion	Identification	Pourcentage en poids dans la composition lubrifiante
Emulsion (A)	Tableau 1	70
Emulsion (B)	Tableau 2	30
		100

La composition lubrifiante 1 obtenue est caractérisée par une granulométrie moyenne (mesurée avant l'ajout de la gomme xanthane et de l'agent mouillant) de 0,4 μm et une proportion de matière sèche (60 min, 120 °C) de 48,8% en poids.

20

EXEMPLES 2 ET 3

Exemple 2 : il s'agit d'un exemple comparatif qui illustre une composition lubrifiante (composition lubrifiante 2) préparée, non pas en réalisant le mélange direct de deux émulsions préalables (A) et (B), mais en réalisant directement une émulsion unique à partir du mélange des constituants (a) et (a') avec les autres constituants et ingrédients additionnels.

25

On prépare donc une émulsion unique dont la nature et les proportions des constituants sont données dans le tableau 4 suivant :

5

TABLEAU 4: composition lubrifiante 2

Nature du constituant	Identification	Pourcentage en poids dans l'émulsion
Huile siloxane phénylée M-(D ^{Ph/Me}) ₂₀ -(D) ₈₀ -M de viscosité dynamique égale à 10 ⁻¹ Pa.s à 25° C ⁽¹⁾	Constituant (a)	27,94
Huile polydiméthylsiloxane linéaire hydroxylé à terminaisons (CH ₃) ₂ (OH)SiO _{1/2} de viscosité dynamique égale à 0,75 Pa.s à 25° C	Constituant (a') Rapport pondéral (a)/(a') = 70/30	11,98
Résine MDT-OH ⁽²⁾	Constituant (b)	5,71
Méthyltriéthoxysilane	Constituant (c)	0,38
Emulsion de dilaurate de dioctylétain ⁽³⁾	Constituant (d)	0,24
Alcool isotridécylque polyéthoxylé ⁽⁴⁾	Constituant (e)	2,71
NH ₂ -(CH ₃) ₃ -Si(OH) ₃ ⁽⁵⁾	Constituant (g)	2,42
Agent anti-mousse		0,20
Agent anti-oxydant		0,05
Bactéricide		0,02
Epaississant (gomme xanthane)		0,11
Agent mouillant		0,30
Eau distillée		47,94 ----- 100

Légendes ⁽¹⁾ à ⁽⁵⁾ : cf. au bas du tableau 1.

Le procédé utilisé pour préparer la composition lubrifiante 2 est identique au
10 procédé, comportant les séquences α et β , décrit dans l'étape (1) de l'exemple 1.

L'émulsion obtenue est caractérisée par une granulométrie moyenne (mesurée avant l'ajout de la gomme xanthane et de l'agent mouillant) de 0,402 μm et une proportion de matière sèche (60 min, 120° C) de 48,5% en poids.

- 5 Exemple 3 : il s'agit d'un autre exemple comparatif qui illustre une composition lubrifiante (composition lubrifiante 3) préparée en réalisant directement, là aussi, une émulsion unique à partir des constituants et des ingrédients additionnels, dont la nature et les proportions sont données dans le tableau 5 suivant :

10

TABLEAU 5 : composition lubrifiante 3

Nature du constituant	Identification	Pourcentage en poids dans l'émulsion
Huile polydiméthylsiloxane linéaire non réactive à terminaisons $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ de viscosité dynamique égale à 1 Pa.s à 25° C	Constituant (a")	39,92
Résine MDT-OH ⁽¹⁾	Constituant (b)	5,71
Méthyltriéthoxysilane	Constituant (c)	0,38
Emulsion de dilaurate de dioctylétain ⁽²⁾	Constituant (d)	0,24
Alcool isotridécylrique polyéthoxylé ⁽³⁾	Constituant (e)	2,71
$\text{NH}_2-(\text{CH}_3)_3-\text{Si}(\text{OH})_3$ ⁽⁴⁾	Constituant (g)	2,42
Agent anti-mousse		0,20
Agent anti-oxydant		0,05
Bactéricide		0,02
Epaississant (gomme xanthane)		0,11
Agent mouillant		0,30
Eau distillée		47,94 ----- 100

Légendes ⁽¹⁾ à ⁽⁴⁾ : cf. au bas du tableau 2. _

- 15 Le procédé utilisé pour préparer la composition lubrifiante 3 est identique au procédé, comportant les séquences α et β , décrit dans l'étape (1) de l'exemple 1.

L'émulsion obtenue est caractérisée par une granulométrie moyenne (mesurée avant l'ajout de la gomme xanthane et de l'agent mouillant) de 0,402 μm et une proportion de matière sèche (60 min, 120° C) de 48,5% en poids.

- 5 Les propriétés des compositions lubrifiantes 1, 2 et 3 des exemples 1 (tableau 3), 2 (tableau 4) et 3 (tableau 5) ont été mesurées par évaluation des coefficients de friction et de la durabilité.

Un coefficient de friction faible reflète de bonnes propriétés de glissement.

- 10 Les tests de mesure des coefficients de friction et de la durabilité ont été adaptés à l'application de la composition lubrifiante sur vessie dilatable en caoutchouc.

Test de glissement

- 15 L'objectif de ce test est d'apprécier le pouvoir glissant d'une composition lubrifiante placée à l'interface entre la vessie gonflable et la surface interne de l'enveloppe d'un pneumatique.

Ce test est réalisé en faisant glisser sur une surface de caoutchouc, dont la composition est celle de la vessie gonflable, un patin métallique de poids déterminé, sous lequel est fixé un film d'enveloppe de pneumatique (50 x 70 mm).

- 20 La surface de la vessie gonflable est préalablement traitée par la composition lubrifiante selon une procédure proche de celle utilisée en production.

Le coefficient de friction est mesuré à l'aide d'un dynamomètre (à la vitesse de 100 mm/min). Cinq passages successifs sont réalisés sur le même échantillon de vessie gonflable en changeant à chaque fois l'échantillon d'enveloppe de pneumatique.

- 25 Plus les valeurs du coefficient de friction sont faibles et meilleures seront les propriétés de glissement de la composition lubrifiante.

Les cinq passages donnent des informations sur l'épuisement de la composition lubrifiante au cours de moulées successives.

Ce test de glissement est représentatif des performances à atteindre sur l'outil industriel, c'est un premier critère de sélection.

30

Test de durabilité

- 35 La durabilité d'une composition lubrifiante correspond au nombre de pneumatiques réalisés sans dégradation de la surface de la vessie gonflable. Un film de vessie gonflable, préalablement traité par la composition lubrifiante à évaluer, est pressé au contact d'un film d'enveloppe de pneumatique, non vulcanisé, selon une série de cycles de pressions et de températures simulant les étapes de fabrication d'un pneumatique sur l'outil industriel.

Le film d'enveloppe de pneumatique est remplacé à chaque moulée. Le test est terminé lorsque les deux surfaces en contact restent collées. La composition lubrifiante à la surface du film de la vessie gonflable est épuisé et ne joue plus le rôle d'interface lubrifiante.

- 5 Le tableau 6 suivant rapporte les coefficients de friction obtenus à chaque passage pour chacune des compositions lubrifiantes 1, 2 et 3 des exemples 1, 2 et 3. Les résultats ont été obtenus après une semaine de stockage des compositions lubrifiantes 1, 2 et 3.

TABLEAU 6

10

coefficient de friction		Ex. 1 Composition 1	Ex. comp. 2 Composition 2	Ex. comp. 3 Composition 3
	1 ^{er} passage	0,05	0,24	0,068
	2 ^{ème} passage	0,06	0,23	0,115
	3 ^{ème} passage	0,07	0,21	0,159
	4 ^{ème} passage	0,08	0,21	0,207
	5 ^{ème} passage	0,09	0,22	0,267
	Moyenne	0,07	0,22	0,16

Il résulte clairement du tableau 6, que les coefficients de friction mesurés dans le cas des compositions 2 et 3 des exemples comparatifs 2 et 3 sont supérieurs à ceux mesurés dans le cas de la composition 1 selon l'invention.

- 15 Le tableau 7, donné ci-après, rapporte la durabilité de la composition 1 selon l'invention, et des compositions 2 et 3 des exemples comparatifs 2 et 3.

TABLEAU 7

Exemple	Durabilité
Exemple 1	>20
Exemple comparatif 2	>20
Exemple comparatif 3	12

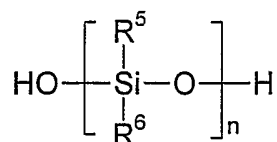
REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition lubrifiante se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange direct de deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable, lesdites émulsions
- 5 préalables (A) et (B) répondant aux caractéristiques de constitution (i) à (4i) suivantes :
- (i) l'émulsion préalable (A) comprend :
- (a) au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive aux propriétés lubrifiantes, présentant une viscosité dynamique de l'ordre de 5.10^{-2} à 30.10^2 Pa.s à 25°C et consistant dans un homopolymère ou copolymère linéaire
- 10 dont, par molécule, les substituants organiques monovalents, identiques ou différents entre eux, liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux alkyles, cycoalkyles, alcényles, aryles, alkylarylènes et arylalkylènes ;
- (b) au moins une résine polyorganosiloxane porteuse, avant émulsification, de substituants hydroxyles condensables et comportant avant émulsification au
- 15 moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^1)_3SiO_{1/2}(M)$; $(R^1)_2SiO_{2/2}(D)$; $R^1SiO_{3/2}(T)$ et $SiO_{4/2}(Q)$, l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, formules dans lesquelles R^1 représente un substituant organique monovalent, le nombre moyen par molécule de radicaux organiques R^1 pour un atome de silicium étant compris entre 1 et 2 ;
- 20 et ladite résine présentant une teneur pondérale en substituants hydroxyles allant de 0,1 à 10% en poids ;
- (c) au moins un réticulant soluble dans la phase silicone comprenant au moins deux fonctions capables de réagir avec la (ou les) résine(s) polyorganosiloxane(s) (b) ;
- 25 (d) un catalyseur de condensation capable de catalyser la réaction du constituant (b) avec le constituant (c) ;
- (e) un tensioactif ; et
- (f) de l'eau,
- (2i) l'émulsion préalable (B) comprend :
- 30 (a') au moins une huile polyorganosiloxane linéaire réactive comportant au moins deux groupements OH par molécule et présentant une viscosité dynamique allant de 5.10^{-2} à 30.10^2 Pa.s à 25°C ; et
- les constituants (b), (c), (d), (e) et (f) mentionnés supra à propos de la constitution de l'émulsion préalable (A) ;
- 35 (3i) chacune des émulsions préalables (A) et (B) présente la composition pondérale suivante, la composition pondérale de (A) pouvant être identique ou différente de celle de (B) :

- de 5 à 95 parties en poids du constituant (a) pour l'émulsion (A) ou du constituant (a') pour l'émulsion (B) ;
 - de 0,5 à 50 parties en poids du constituant (b) ;
 - de 0,1 à 20 parties en poids du constituant (c) ;
 - 5 - de 0,05 à 10 parties en poids du constituant (d) ;
- pour 100 parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) ou (a') + (b) + (c) + (d) ;
- les quantités de tensioactifs et d'eau étant suffisantes pour l'obtention d'une émulsion huile-dans-eau ; et
- 10 (4i) le rapport pondéral émulsion (A)/émulsion (B), au moment du mélange des émulsions préalables, se situe dans l'intervalle allant de 1,5 à 4.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur (d) est un catalyseur à l'étain, par exemple le sel d'étain d'un acide organique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur (d) est un dicarboxylate de dialkylétain.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le constituant (c) est choisi parmi les organotrialkoxysilanes, les organotriacyloxysilanes, les organotrioximosilanes et les tétraalkylsilicates.
- 20 ce que le constituant (c) est choisi parmi les organotrialkoxysilanes, les organotriacyloxysilanes, les organotrioximosilanes et les tétraalkylsilicates.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le constituant (c) consiste dans au moins un alkyltrialcoxysilane de formule $YSiZ_3$ dans laquelle Y est (C_1-C_6) alkyle ou (C_2-C_8) alcényle, et Z est (C_1-C_{10}) alcoxy.
- 25 (C_1-C_6) alkyle ou (C_2-C_8) alcényle, et Z est (C_1-C_{10}) alcoxy.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le constituant (a) consiste dans au moins une huile polyorganosiloxane linéaire non réactive qui est un homopolymère ou copolymère linéaire dont, par molécule, au moins 2 % en nombre des substituants organiques monovalents liés aux atomes de silicium sont des radicaux ayles, alkylarylènes et/ou arylalkylènes.
- 30 au moins 2 % en nombre des substituants organiques monovalents liés aux atomes de silicium sont des radicaux ayles, alkylarylènes et/ou arylalkylènes.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le constituant (a) est choisi parmi les polyorganosiloxanes linéaires : --
- 35 - constitués le long de chaque chaîne :
- des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,

- des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$, et
 - des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$ et des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$, éventuellement associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,
- 5 - et bloqués à chaque extrémité de chaîne par un motif de formule $(R^4)_3SiO_{1/2}$ dont les radicaux R^4 , identiques ou différents, sont des radicaux R^2 et R^3 ;
- où les radicaux R^2 et R^3 , substituants organiques monovalents des divers motifs siloxyles mentionnés supra, ont les définitions suivantes :
- les radicaux R^2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1-C_6 (tels que par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle), les radicaux cycloalkyles en C_3-C_8 (tels que par exemple cyclopentyle, cyclohexyle), et les radicaux alcényles linéaires ou ramifiés en C_2-C_8 (tels que par exemple vinyle, allyle),
 - les radicaux R^3 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi : les radicaux aryles en C_6-C_{10} (tels que par exemple phényle, naphtyle), les radicaux alkylarylènes en C_6-C_{15} (tels que par exemple tolyles, xylile), les radicaux arylalkylènes en C_6-C_{15} (tels que par exemple benzyle) ; et
- où 5 à 50 % en nombre des substituants R^2 , R^3 et R^4 sont des radicaux aromatiques R^3 .
- 20
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le constituant (a) consiste dans au moins un polyorganosiloxane linéaire :
- constitués le long de chaque chaîne :
- des motifs de formule $R^2R^3SiO_{2/2}$ associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$,
 - des motifs de formule $(R^3)_2SiO_{2/2}$ associés à des motifs de formule $(R^2)_2SiO_{2/2}$;
- 25 - et bloqués à chaque extrémité de chaîne par un motif de formule $(R^2)_3SiO_{1/2}$;
- où les radicaux R^2 et R^3 ont les définitions suivantes :
- les radicaux R^2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle et isopropyle,
 - les radicaux R^3 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux phényle, tolyles et benzyle ; et
- 30 où 5 à 50 % en nombre des substituants R^2 et R^3 sont des radicaux phényle, tolyles et/ou benzyle

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le constituant (a') consiste dans au moins un polyorganosiloxane de formule :



5 dans laquelle n est un entier supérieur ou égal à 10, R⁵ et R⁶, identiques ou différents, représentent : (C₁-C₈)alkyle ; (C₃-C₈)cycloalkyle ; (C₂-C₈)alcényle ; (C₅-C₈)cycloalcényle ; chacun des radicaux précités étant éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un reste cyano.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque résine du constituant (b) est une résine DT ou MDT hydroxylée comprenant au moins 20% en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupements hydroxyle allant de 0,1 à 10%.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque résine du constituant (b) présente une viscosité dynamique à 25° C comprise entre 0,2 et 200 Pa.s.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque émulsion préalable (A) et (B) ou seulement une des deux émulsions préalables (A) ou (B) comprend en outre de 0,5 à 15 parties en poids, pour cent parties en poids de la somme des constituants (a) + (b) + (c) + (d) + (g) ou (a') + (b) + (c) + (d) + (g), d'un constituant (g) consistant dans au moins un agent réticulant hydrosoluble choisi parmi les silanes et/ou les polydiorganosiloxanes (POS) hydroxylés, ledit réticulant étant porteur, par molécule, en plus d'au moins un groupe OH, d'au moins un groupement
25 organique à fonction F_r, F_r étant choisi parmi les fonctions amino éventuellement substituées, époxy, acryloyle (CH₂=CH-CO) éventuellement substituées, méthacryloyle (CH₂=C(CH₃)-CO-) éventuellement substituées, uréido (NH₂-CO-NH-) éventuellement substituées, thiol éventuellement substituées et halogène.

30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent réticulant a pour formule R⁸R⁷N-R_a-Si(OH)₃ dans laquelle R_a représente (C₁-C₁₀)alkylène et R⁷ et R⁸ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque émulsion préalable (A) et (B) ou seulement une des deux émulsions préalables (A) ou (B) comprend en outre un ou plusieurs ingrédients additionnels choisis
5 parmi des polymères filmogènes, des lubrifiants complémentaires, des agents anti-friction, des agents de coalescence, des agents mouillants ou dispersants, des charges minérales, des agents d'évacuation de l'air, des agents anti-mousse, des épaississants, des stabilisants, et des conservateurs tels que des biocides et des antifongiques.

10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque émulsion préalable (A) et (B) comprend, en quantité identique ou différente, de 0,5 à 10% en poids de tensioactif et de 40 à 95% en poids d'eau.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en
15 ce qu'il comprend les étapes (1) et (2) suivantes :

- étape (1) où l'on prépare, à température ambiante (23°C), les émulsions préalables (A) et (B) en utilisant le même mode opératoire comprenant les séquences α , β et γ consistant :

• séquence α : mettre en émulsion dans l'eau (f), un mélange d'huile(s)
20 polydiorganosiloxane(s) non réactive(s) (a) (cas de l'émulsion (A)) ou réactive(s) (a') (cas de l'émulsion (B)), de résine(s) polyorganosiloxane(s) (b), et de réticulant(s) soluble(s) dans la phase silicone (c), en présence du tensioactif (e), de façon à préparer une émulsion de type huile-dans-eau, éventuellement en préparant dans un premier temps une phase épaisse
25 huile-dans-eau, puis en opérant dans un second temps une dilution avec de l'eau de la phase épaisse obtenue,

• séquence β : ajouter à l'émulsion précédente, contenant l'ensemble des constituants (a) ou (a'), (b), (c) et (e), une émulsion du catalyseur (d) dans l'eau,

30 • séquence γ : puis à diluer éventuellement le milieu avec de l'eau en fonction du taux d'extrait sec désiré ;

- étape (2) où l'on mélange, à température ambiante (23°C), l'émulsion préalable (A) et l'émulsion préalable (B), en opérant sous agitation modérée, selon les proportions qui ont été définies supra au paragraphe (4i) des caractéristiques de constitution des
35 émulsions préalables (A) et (B).

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que, lorsqu'un agent réticulant hydrosoluble (g) est incorporé dans la (ou les) émulsion(s) préalable(s), celui-ci est incorporé sous la forme d'une solution aqueuse, au même moment que le catalyseur (d), à une émulsion huile-dans-eau contenant l'ensemble des constituants (a) ou (a'), (b),
5 (c) et (e).

18. Compositions lubrifiantes susceptibles d'être obtenues par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant le mélange direct des deux émulsions (A) et (B) faites au préalable.

10

19. Utilisation d'une composition lubrifiante selon la revendication 18 pour la lubrification d'un article.

20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'on réalise :
15 - la lubrification de la vessie de vulcanisation dilatable en caoutchouc, lors du façonnage et de la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques, et/ou
- la lubrification des bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques crus, comportant ou non sur leur surface externe des éléments qui constitueront la bande de roulement
20 externe destinée à venir au contact du sol.

21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, caractérisée en ce que la vessie dilatable, en caoutchouc, avant d'être revêtue sur sa surface externe (celle qui vient au contact du bandage) d'une composition lubrifiante préparée selon le
25 procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, subit un pré-traitement consistant à appliquer de façon quelconque une couche régulière d'une composition primaire se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, ladite émulsion étant obtenue par le procédé comprenant le mélange direct des deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable, qui sont définies supra, mais en utilisant cette fois des
30 proportions des deux émulsions préalables (A) et (B) qui sont telles que le rapport pondéral émulsion (A) / émulsion (B), au moment du mélange direct, se situe maintenant dans l'intervalle allant de 0,1 à 0,7.

22. Article revêtu d'une composition selon la revendication 18.

35

23. Article pouvant être obtenu par chauffage d'un article selon la revendication 22.

24. Article selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il consiste dans une vessie dilatable en caoutchouc revêtue sur sa surface externe d'une composition selon la revendications 18, pour le façonnage et la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques.

5

25. Article selon les revendications 23 et 24, caractérisé en ce que la vessie dilatable en caoutchouc est obtenue par chauffage d'une vessie revêtue à une température de 80 à 180° C.

10

26. Article selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il consiste dans un bandage pneumatique ou semi-pneumatique cru comportant ou non des éléments qui constitueront sa bande de roulement externe destinée à venir au contact du sol, revêtu sur sa surface interne d'une composition selon la revendications 18.

15

27. Compositions primaires se présentant sous forme d'une émulsion huile-dans-eau, ladite émulsion étant susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant le mélange direct des deux émulsions huile-dans-eau (A) et (B) faites au préalable, qui sont définies supra, mais en utilisant cette fois des proportions des deux émulsions préalables (A) et (B) qui sont telles

20

que le rapport pondéral émulsion (A) / émulsion (B), au moment du mélange direct, se situe maintenant dans l'intervalle allant de 0,1 à 0,7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **national Application No**
PCT/FR 02/01723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M173/02 B29C33/64 C08L83/04 C10M107/50

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M B29C C08L C08J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 635 559 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 25 January 1995 (1995-01-25) cited in the application claims 1-15 ---	1
A	EP 1 000 989 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 17 May 2000 (2000-05-17) claims 1-13 page 4, line 14 -page 7, line 22 ---	1
A	US 4 554 122 A (ALLARDICE JOHN M) 19 November 1985 (1985-11-19) claims 1-7 ---	1
A	EP 0 399 526 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 28 November 1990 (1990-11-28) claims 1-3 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

27 August 2002

Date of mailing of the international search report

05/09/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/01723

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 279 372 A (WACKER SILICONES CORP) 24 August 1988 (1988-08-24) tables 1-10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No
PCT/FR 02/01723

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0635559	A	25-01-1995	US 5431832 A	11-07-1995
			AU 6867494 A	02-02-1995
			BR 9402890 A	11-04-1995
			CA 2127908 A1	24-01-1995
			CN 1099409 A	01-03-1995
			EP 0635559 A2	25-01-1995
			JP 7145397 A	06-06-1995
EP 1000989	A	17-05-2000	DE 19851945 A1	18-05-2000
			AU 5935699 A	18-05-2000
			BR 9905350 A	08-08-2000
			CN 1256995 A	21-06-2000
			EP 1000989 A2	17-05-2000
			HU 9904224 A2	28-11-2000
			JP 2000141376 A	23-05-2000
			PL 336493 A1	22-05-2000
			SK 154099 A3	10-07-2001
			ZA 9907026 A	19-05-2000
US 4554122	A	19-11-1985	US 4547544 A	15-10-1985
EP 0399526	A	28-11-1990	JP 2311564 A	27-12-1990
			AU 625906 B2	16-07-1992
			AU 5590290 A	29-11-1990
			BR 9002475 A	13-08-1991
			CA 2017431 A1	25-11-1990
			DE 69027955 D1	05-09-1996
			DE 69027955 T2	16-01-1997
			EP 0399526 A2	28-11-1990
			MX 171398 B	22-10-1993
			US 5073608 A	17-12-1991
			US 5152950 A	06-10-1992
EP 0279372	A	24-08-1988	US 4840742 A	20-06-1989
			AU 595754 B2	05-04-1990
			AU 1168488 A	18-08-1988
			BR 8800538 A	27-09-1988
			CA 1288883 A1	10-09-1991
			EP 0279372 A2	24-08-1988
			JP 63277299 A	15-11-1988
			MX 172710 B	07-01-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D: le Internationale No
PCT/FR 02/01723

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C10M173/02 B29C33/64 C08L83/04 C10M107/50		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C10M B29C C08L C08J		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 635 559 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 25 janvier 1995 (1995-01-25) cité dans la demande revendications 1-15 ---	1
A	EP 1 000 989 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 17 mai 2000 (2000-05-17) revendications 1-13 page 4, ligne 14 -page 7, ligne 22 ---	1
A	US 4 554 122 A (ALLARDICE JOHN M) 19 novembre 1985 (1985-11-19) revendications 1-7 ---	1
A	EP 0 399 526 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 28 novembre 1990 (1990-11-28) revendications 1-3 --- -/-	1
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 août 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/09/2002
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 Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De » Internationale No

PCT/FR 02/01723

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 279 372 A (WACKER SILICONES CORP) 24 août 1988 (1988-08-24) tableaux 1-10 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De e Internationale No

PCT/FR 02/01723

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0635559	A	25-01-1995	US 5431832 A	11-07-1995
			AU 6867494 A	02-02-1995
			BR 9402890 A	11-04-1995
			CA 2127908 A1	24-01-1995
			CN 1099409 A	01-03-1995
			EP 0635559 A2	25-01-1995
			JP 7145397 A	06-06-1995
EP 1000989	A	17-05-2000	DE 19851945 A1	18-05-2000
			AU 5935699 A	18-05-2000
			BR 9905350 A	08-08-2000
			CN 1256995 A	21-06-2000
			EP 1000989 A2	17-05-2000
			HU 9904224 A2	28-11-2000
			JP 2000141376 A	23-05-2000
			PL 336493 A1	22-05-2000
			SK 154099 A3	10-07-2001
			ZA 9907026 A	19-05-2000
US 4554122	A	19-11-1985	US 4547544 A	15-10-1985
EP 0399526	A	28-11-1990	JP 2311564 A	27-12-1990
			AU 625906 B2	16-07-1992
			AU 5590290 A	29-11-1990
			BR 9002475 A	13-08-1991
			CA 2017431 A1	25-11-1990
			DE 69027955 D1	05-09-1996
			DE 69027955 T2	16-01-1997
			EP 0399526 A2	28-11-1990
			MX 171398 B	22-10-1993
			US 5073608 A	17-12-1991
			US 5152950 A	06-10-1992
EP 0279372	A	24-08-1988	US 4840742 A	20-06-1989
			AU 595754 B2	05-04-1990
			AU 1168488 A	18-08-1988
			BR 8800538 A	27-09-1988
			CA 1288883 A1	10-09-1991
			EP 0279372 A2	24-08-1988
			JP 63277299 A	15-11-1988
			MX 172710 B	07-01-1994