

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication : **3 078 337**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **18 51721**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 K 3/22** (2018.01), C 08 J 3/24, C 08 K 3/04,  
C 08 K 5/098, C 08 K 5/14, C 08 L 9/00

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ UTILISATION DE L'OXYDE DE MAGNESIUM POUR LA RETICULATION DE POLYMERES.

②② Date de dépôt : 27.02.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 30.08.19 Bulletin 19/35.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 07.08.20 Bulletin 20/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : DEFRANCISCI ALFREDO, PALYS  
LEONARD et DLUZNESKI PETER.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme,  
COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS  
MICHELIN Société en commandite par actions.

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

**FR 3 078 337 - B1**





méthacrylate de zinc, de l'oxyde de magnésium et un peroxyde (1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène). Ces compositions de caoutchouc sont vulcanisées et peuvent être utilisées pour des rouleaux, des courroies, des joints, des pneus, des isolateurs de vibrations et des tuyaux.

5 Le document US 4,843,114 décrit des compositions vulcanisables pour chenilles de tanks militaires contenant des polymères nitrilés, un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium, une résine de méthylméthacrylate ou diméthylméthacrylate de zinc et un agent durcissant choisi parmi le peroxyde de dicumyle, ses dérivés, le soufre et un donneur de  
10 soufre.

Le document FR 3012147 décrit des compositions pour pneumatiques comprenant un élastomère diénique, un dérivé du diacrylate de zinc et un peroxyde.

Il existe un besoin de fournir des systèmes de réticulation de  
15 composition de caoutchouc ou analogue permettant l'obtention d'une densité de réticulation et/ou une vitesse de réticulation améliorée.

### RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu l'utilisation d'oxyde de magnésium  
20 pour augmenter la vitesse de réticulation et/ou la densité de réticulation d'au moins un polymère réticulable.

Selon des modes de réalisation, le polymère réticulable est dépourvu de groupes fonctionnels chlore et de groupes fonctionnels acide carboxylique, de préférence dépourvu de groupes fonctionnels halogène et de groupes  
25 fonctionnels acide carboxylique.

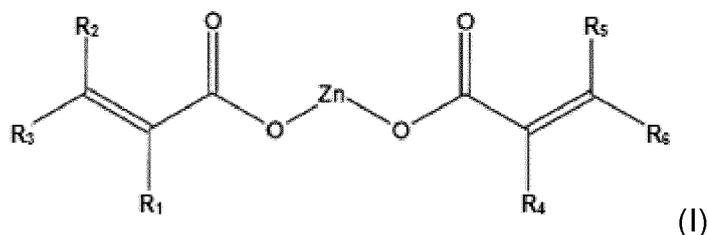
Selon des modes de réalisation, le polymère réticulable est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques, les polyoléfines saturées, les silicones, les élastomères fluorés, les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène-(méth)acrylate de méthyle, les  
30 copolymères d'éthylène-méthacrylate de glycidyle et/ou les mélanges de ces derniers, de préférence le polymère réticulable est un élastomère diénique, de préférence encore choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, en particulier les copolymères de butadiène et de styrène et les  
35 copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, les copolymères d'isoprène, en particulier les copolymères d'isoprène et de styrène, et les mélanges de ces élastomères.

Selon des modes de réalisation, la réticulation du polymère réticulable est mise en œuvre en présence :

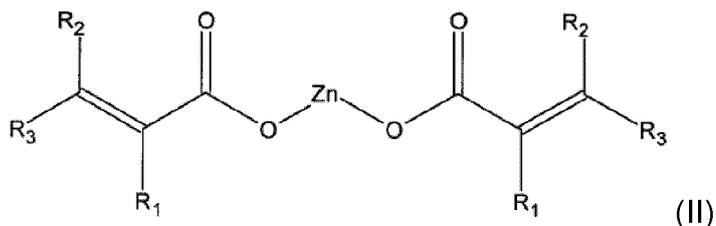
- d'un co-agent de réticulation, choisi de préférence dans le groupe constitué par les composés (méth)acrylates, les composés maléimides, les composés allyliques, les composés vinyliques et leurs mélanges, et
- d'un peroxyde organique.

Selon des modes de réalisation, le peroxyde organique est choisi parmi le peroxyde de dicumyle, les peroxydes d'aryle ou de diaryle, le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyle, le peroxyde de tertbutylcumyle, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy) valérate, le OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et les mélanges de ces derniers.

Selon des modes de réalisation, le co-agent de réticulation comprend un composé (méth)acrylate, sous forme de sel métallique, ou d'ester ou sous forme polymérique, et de préférence est un sel de zinc de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  d'une part et  $R_5$  et  $R_6$  d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique, et encore plus préférentiellement un sel de zinc de formule (II) :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes

alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> pouvant former un cycle non aromatique.

5 Selon des modes de réalisation, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> dans la formule (I) ou R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> dans la formule (II) représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Selon des modes de réalisation, le sel métallique est le diacrylate de zinc ou le diméthacrylate de zinc.

Selon des modes de réalisation, le co-agent de réticulation est utilisé dans une quantité massique 5 à 50 pce, de préférence de 10 à 30 pce.

10 Selon des modes de réalisation, le peroxyde organique est utilisé dans une quantité massique de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,4 à 6 pce.

Selon des modes de réalisation, l'oxyde de magnésium est utilisé dans une quantité massique comprise de 1 à 50 pce, de préférence de 2 à 30 pce.

15 Selon des modes de réalisation, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET allant de 1 à 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 5 à 170 m<sup>2</sup>/g.

Selon des modes de réalisation, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET supérieure à 25 m<sup>2</sup>/g.

20 Selon des modes de réalisation, la réticulation du polymère réticulable est mise en œuvre en présence d'une charge renforçante, de préférence le noir de carbone, la silice ou un mélange de ceux-ci.

Selon des modes de réalisation, la réticulation du polymère réticulable est mise en œuvre en présence d'un agent de mise en œuvre, de préférence l'oxyde de zinc ; et/ou en présence d'un plastifiant, d'un antioxydant, d'un stabilisant ou d'un mélange de ceux-ci.

25 Selon des modes de réalisation, l'utilisation selon l'invention permet d'obtenir une densité de réticulation supérieure à 1,5 fois, de préférence 2 fois, 3 fois, 5 fois, 10 fois, 20 fois, 50 fois ou 100 fois la densité de réticulation obtenue dans les mêmes conditions de réticulation mais en l'absence d'oxyde de magnésium.

30 Selon des modes de réalisation, l'utilisation selon l'invention permet d'obtenir une vitesse de réticulation supérieure à 1,1 fois, de préférence 1,2 fois, 1,3 fois, 1,4 fois, 1,5 fois, 1,8 fois ou 2 fois la vitesse de réticulation obtenue dans les mêmes conditions de réticulation mais en l'absence d'oxyde de magnésium.

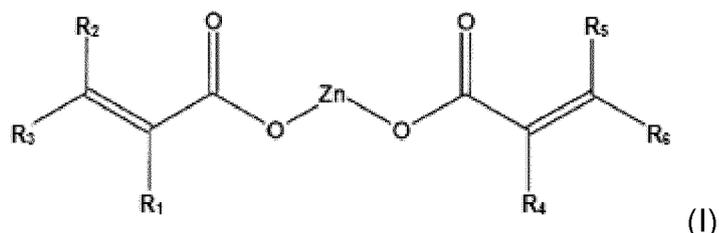
35 Selon des modes de réalisation, l'utilisation selon l'invention est pour la fabrication de durites, tuyaux, joints d'étanchéité, de joints toriques, de courroies de transmission, de supports moteur, de systèmes anti-vibration, de profilés de fenêtre, de profilés d'étanchéité de caisse et vitres de voiture,

d'isolants pour câbles électriques, de semelles de chaussures, de tapis en caoutchouc, de bandes transporteuses et/ou de balles de golf.

L'invention concerne également une composition comprenant :

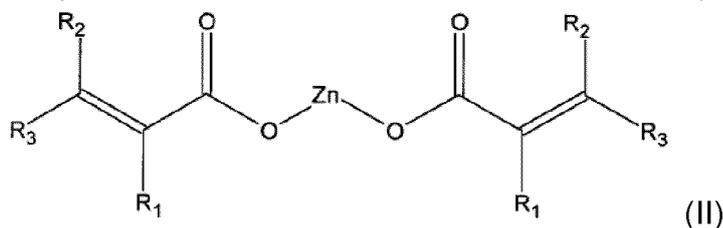
- de 30 à 80 % en masse d'un co-agent de réticulation, de préférence un sel de de zinc de formule (I) :

5



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  d'une part et  $R_5$  et  $R_6$  d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique, encore plus préférentiellement un sel de zinc de formule (II) :

10



15

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant former un cycle non aromatique,

20

- de 0,5 à 10 % en masse d'un peroxyde organique,
- de 15 à 60 % en masse d'oxyde de magnésium, et
- de 0 à 40 % en masse d'un ou plusieurs polymères réticulables.

25

Selon des modes de réalisation, le co-agent de réticulation est tel que décrit ci-dessus, et/ou le peroxyde organique est tel que défini ci-dessus ; et/ou l'oxyde de magnésium est tel que défini ci-dessus ; et/ou le polymère réticulable est tel que défini ci-dessus.

30

Selon des modes de réalisation, le co-agent de réticulation, le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium sont présent dans des ratios massiques

de 5 à 50 parts de co-agent de réticulation pour 0,1 à 10 parts de peroxyde organique et pour 1 à 50 parts d'oxyde de magnésium ; et de préférence de 10 à 30 parts de co-agent de réticulation pour 0,4 à 6 parts de peroxyde organique et pour 2 à 30 parts d'oxyde de magnésium.

5 Selon des modes de réalisation, la composition consiste essentiellement en, de préférence consiste en, le co-agent de réticulation, de préférence le sel de zinc de formule (I), encore plus préférentiellement le sel de zinc de formule (II), le peroxyde organique, l'oxyde de magnésium et optionnellement le polymère réticulable.

10 Selon des modes de réalisation, la composition est sous forme de granulés de poudre comprenant le co-agent de réticulation, de préférence le sel de zinc de formule (I), encore plus préférentiellement le sel de zinc de formule (II), le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium, au moins en partie enrobée avec le polymère réticulable.

15 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition telle que décrite ci-dessus pour la fabrication de tout ou partie d'un article tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, un isolant pour  
20 câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf.

L'invention concerne également un article, tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support  
25 moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, un isolant pour câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf, dont tout ou partie est obtenu par réticulation d'une composition réticulable fabriquée à partir d'une composition telle que définie ci-dessus.

La présente invention répond au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit  
30 plus particulièrement un système de réticulation ayant un ou les deux avantages suivants : une augmentation de la densité de réticulation et une augmentation de la vitesse de réticulation. Un tel système permet l'obtention de produits finaux avec des propriétés mécaniques avantageuses, et notamment une augmentation du module d'élasticité en traction, tout  
35 particulièrement à relativement faible élongation (telle qu'une élongation de 10 %, ou de 50 %, ou de 100 %, ou de 200 %).

Il permet également d'accélérer la réticulation et ainsi un gain de temps dans la fabrication des produits finis ou semi-finis.

Cela est accompli grâce à l'utilisation de l'oxyde de magnésium lors de la réticulation. Il a été découvert de façon surprenante qu'une augmentation très importante de la densité de réticulation et/ou de la vitesse de réticulation a été obtenue par l'ajout d'oxyde de magnésium dans un procédé de réticulation, cet effet n'étant pas observé avec, par exemple, l'ajout d'oxyde de zinc dans le même procédé.

### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre RPA 2000, à 160°C, lors de la réticulation de la composition n°1 et de la composition n°7 décrites dans l'exemple 1. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

La **figure 2** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre RPA 2000, à 160°C, lors de la réticulation des compositions n°7, n°8 et n°2 décrites dans l'exemple 1. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

La **figure 3** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre RPA 2000, à 160°C, lors de la réticulation des compositions n°3, n°4, n°5, n°6, n°7, n°8, n°9, n°10, n°11, et n°12 décrites dans l'exemple 1. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

La **figure 4** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre RPA 2000, à 160°C, lors de la réticulation des compositions n°15, n°16, n°17, n°18 et n°19 décrites dans l'exemple 2. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

La **figure 5** représente un histogramme du couple, mesuré par un rhéomètre MDR, à 185°C, lors de la réticulation des compositions n°20, n°21, n°22, n°23, n°24 et n°25 décrites dans l'exemple 3. En ordonnée figure la différence (MH-ML) entre le couple maximal MH et le couple minimal ML, en dN m.

La **figure 6** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre RPA 2000, à 160°C, lors de la réticulation des compositions n°7, n°8, n°13 et n°14 décrites dans l'exemples 1. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

La **figure 7** représente les courbes rhéométriques obtenues par un rhéomètre MDR, à 160°C, lors de la réticulation des compositions n°26, n°27, n°28 et n°29 décrites dans l'exemples 4. Le temps (en h:min:s) figure en abscisse et le couple  $S'$ , en dN m, figure en ordonnée.

## DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

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

Dans la présente demande, l'expression « pce » signifie de manière connue parties en poids pour cent parties en poids d'élastomères (ou autres polymères réticulables). On exprime ainsi la quantité en poids des constituants  
10 des compositions par rapport à la quantité totale d'élastomères (ou autres polymères réticulables) en poids considérée par convention à la valeur cent.

L'invention concerne l'utilisation de l'oxyde de magnésium pour augmenter la vitesse de réticulation et/ou la densité de réticulation d'au moins un polymère réticulable.

15 Cette utilisation de l'oxyde de magnésium implique d'ajouter l'oxyde de magnésium à la composition comprenant le polymère réticulable, puis de procéder à la réticulation de celui-ci.

De manière particulièrement préférée, la composition comprend également, et donc l'utilisation de l'oxyde de magnésium se fait en présence  
20 de :

- un co-agent de réticulation, de préférence un sel métallique de formule (I) et de préférence encore de formule (II) ; et
- un peroxyde organique.

Par « *réticulation* », on entend la formation d'un réseau tridimensionnel  
25 par la création de liaisons entre les molécules de polymères réticulables. L'utilisation selon l'invention s'effectue donc de préférence dans le contexte d'un procédé de réticulation, au cours duquel la réticulation s'opère.

### Polymères réticulables

30 De préférence, le polymère réticulable est un élastomère.

Selon un mode de réalisation particulier, le polymère réticulable est choisi dans le groupe constitué par les élastomères diéniques, les polyoléfinés saturés (notamment les polyéthylènes linéaires de faible densité, les polyéthylènes de faible densité, les polyéthylènes de densité élevée, les  
35 copolymères d'éthylène-propylène), les silicones, les élastomères fluorés, les copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène-(méth)acrylate de méthyle, les copolymères d'éthylène-méthacrylate de glycidyle et/ou les mélanges de ces derniers.

De préférence le polymère réticulable comprend ou est un élastomère diénique.

Par « élastomère diénique », on entend un élastomère (ou plusieurs) issu au moins en partie (homopolymère ou copolymère) de monomères diènes  
5 (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

On distingue les élastomères diéniques possédant des groupes fonctionnels -Cl ou -COOH (acide carboxylique), tels que le polychloroprène, et les élastomères diéniques dépourvus de tels groupes fonctionnels.

10 Les élastomères diéniques dépourvus de tels groupes fonctionnels sont préférés. Il est donc préféré que la composition mise en œuvre dans le cadre de l'invention soit dépourvue d'élastomère diénique possédant des groupes fonctionnels -Cl ou -COOH. Plus largement, on préfère que la composition mise en œuvre dans le cadre de l'invention soit dépourvue d'élastomère  
15 diénique possédant des groupes fonctionnels halogène ou -COOH.

L'oxyde de magnésium est susceptible d'agir en tant qu'agent de réticulation en tant que tel sur les élastomères diéniques pourvus de tels groupes fonctionnels, qui jouent le rôle de sites de réticulation. Par conséquent, de préférence, dans le cadre de l'invention, l'oxyde de  
20 magnésium n'est pas utilisé en tant qu'agent de réticulation en tant que tel.

Les élastomères diéniques peuvent également être classés de manière connue en deux catégories, ceux dits essentiellement insaturés et ceux dits essentiellement saturés. Ces deux catégories d'élastomères diéniques sont envisageables dans le cadre de l'invention.

25 Un élastomère diénique essentiellement saturé a un taux de motifs ou unités d'origine diénique faible ou très faible (diènes conjugués) inférieur à 15 % (en moles). C'est ainsi, par exemple, que des caoutchoucs butyles ou des copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés tels que l'EPDM entrent dans la définition d'élastomères diéniques essentiellement saturés.

30 A contrario, par « élastomère diénique essentiellement insaturé », on entend un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (en moles). Dans la catégorie des élastomères diéniques essentiellement insaturés, on entend en particulier par  
35 « élastomère diénique fortement insaturé » un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50 % (en moles).

On entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans l'invention :

(a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;

5 (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;

(c) tout copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant de 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les  
10 élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène ; de tels polymères sont décrits en particulier dans les documents WO 2004/035639 et US 2005/0239639 ;

15 (d) tout copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymères.

Les élastomères diéniques du type fortement insaturé en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus sont préférés.

20 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés  
25 vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le vinyle-toluène, le para- tertibutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités  
30 diéniques et entre 1 % et 80 % en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques,  
35 séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en émulsion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes

fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que l'aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que la silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans les documents FR 2740778, US 6,013,718 et WO 2008/141702), des groupes alcoxysilanes (tels que décrits par exemple dans les documents FR 2765882 ou US 5,977,238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans les documents WO 01/92402 ou US 6,815,473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans les documents EP 1127909, US 6,503,973, WO 2009/000750 et WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères, tels que les copolymères d'isoprène-styrène (SBR), les polybutadiènes (BR), le caoutchouc naturel (NR) ou les polyisoprènes de synthèse (IR), du type époxydés.

Ces élastomères fonctionnalisés peuvent être utilisés en coupage entre eux ou avec des élastomères non fonctionnalisés. Par exemple, on peut utiliser un élastomère fonctionnalisé silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, en mélange avec un élastomère couplés et/ou étoilés à l'étain (décrit dans le document WO 2011/042507), ce dernier représentant un taux compris de 5 à 50% en masse, par exemple de 25 à 50%.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre -5°C et -60°C. Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène, conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus

particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur (% molaire) en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur (% molaire) en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une Tg comprise entre -20°C et -70°C.

10 Dans l'ensemble de la présente demande, la Tg est mesurée selon la norme ASTM D3418.

En résumé, l'élastomère diénique dans la composition est choisi préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Les copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les copolymères de butadiène-acrylonitrile (NBR), les copolymères de butadiène-styrène-acrylonitrile (NSBR) ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition comporte de 50 à 100 pce d'un élastomère SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion (ESBR) ou d'un SBR préparé en solution (SSBR).

Selon un autre mode particulier de réalisation, l'élastomère diénique est un coupage (mélange) SBR/BR.

Selon d'autres modes de réalisation possibles, l'élastomère diénique est un coupage SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR).

Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45% en poids, une teneur (% molaire) en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -10°C et -55°C. Un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

Dans le cas d'un élastomère NBR, on utilise notamment un NBR ayant une teneur en acrylonitrile comprise entre 15% et 40% en poids, une teneur (% molaire) en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75%.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la composition comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit « à haute  $T_g$  » présentant une  $T_g$  comprise entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$  et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit « à basse  $T_g$  » comprise entre  $-110^{\circ}\text{C}$  et  $-80^{\circ}\text{C}$ , plus préférentiellement entre  $-105^{\circ}\text{C}$  et  $-90^{\circ}\text{C}$ . L'élastomère à haute  $T_g$  est choisi de préférence dans le groupe constitué par les SSBR, les ESBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse  $T_g$  comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70% ; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition comprend par exemple entre 30 et 90 pce, en particulier entre 40 et 90 pce, d'un élastomère à haute  $T_g$  en coupage avec un élastomère à basse  $T_g$ .

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère à basse  $T_g$ ) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs SSBR ou ESBR (à titre d'élastomère(s) à haute  $T_g$ ).

#### Peroxyde organique

La composition à partir de laquelle le procédé de réticulation est mis en œuvre contient avantageusement un peroxyde organique.

Par « *peroxyde organique* », on entend un composé organique, c'est-à-dire contenant du carbone, comportant un groupe -O-O- (deux atomes d'oxygène liés par une liaison covalente simple).

Durant le procédé de réticulation, le peroxyde organique se décompose au niveau de sa liaison instable O-O en radicaux libres. Ces radicaux libres permettent la création des liaisons de réticulation.

Selon un mode de réalisation, le peroxyde organique est choisi dans le groupe consistant en les peroxydes de dialkyle, les monoperoxycarbonates, les peroxydes de diacycle, les peroxycétales ou les peroxyesters.

De préférence, les peroxydes de dialkyle sont choisis dans le groupe consistant en le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de di-t-butyle, peroxyde de t-butylcumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-amylperoxy)-hexane, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-amylperoxy)hexyne-3,  $\alpha,\alpha'$ -di-[(t-butyl-peroxy)isopropyl] benzène, le  $\alpha,\alpha'$ -di-[(t-amyl-peroxy)isopropyl] benzène, le peroxyde de di-t-amyle, le 1,3,5-tri-[(t-butylperoxy)isopropyl]benzène, le 1,3-diméthyl-3-(t-butylperoxy)butanol, et le 1,3-diméthyl-3-(t-amylperoxy) butanol.

Un mélange de peroxyde de dicumyle et de 1,3 et 1,4-isopropylcumyl cumyl peroxyde (commercialisé par exemple par Arkema sous le nom commercial Luperox® DC60) est également intéressant.

Certains monoperoxycarbonates tels que le OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, OO-tert-butyl-O-isopropyl monoperoxycarbonate et OO-tert-amyl-O-2-éthyl hexyl monoperoxycarbonate, peuvent également être utilisés.

Parmi les peroxydes de diacycles, le peroxyde préféré est le peroxyde de benzoyle.

Parmi les peroxycétales, les peroxydes préférés sont choisis dans le groupe consistant en le 1,1-di-(t-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 4,4-di-(t-butylperoxy)valérate de n-butyle, le 3,3-di-(t-butylperoxy)butyrate d'éthyle, le 2,2-di-(t-amylperoxy)-propane, le 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxy-nonane (ou peroxyde de méthyl éthyl cétone trimère cyclique), le 3,3,5,7,7-pentaméthyl-1,2,4-trioxepane, le 4,4-bis(t-amylperoxy)valérate de n-butyle, le 3,3-di(t-amylperoxy)butyrate d'éthyle, le 1,1-di(t-butylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di(t-amylperoxy)cyclohexane et leurs mélanges. De préférence, les peroxyesters sont choisis dans le groupe consistant en le tert-butylperoxybenzoate, le tert-butyleperoxy-2-ethylhexanoate et le tert-butyleperoxy-3,5,5-triméthylehexanoate.

De manière particulièrement préférée, le peroxyde organique est choisi dans le groupe consistant en le peroxyde de dicumyle, les peroxydes d'aryle ou de diaryle, le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de ditertbutyle, le peroxyde de tertbutylcumyle, le 2,5-bis (tertbutylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le n-butyl-4,4'-di(tert-

butylperoxy) valérate, le OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et les mélanges de ces derniers, encore  
 5 préférentiellement dans le groupe consistant en le peroxyde de dicumyle, le n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy)-valérate, le OO-(t-butyl) O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene et les mélanges de ces derniers.

10 De préférence, la quantité massique de peroxyde organique dans la composition est inférieure ou égale à 10 pce. Plus préférentiellement, la quantité de peroxyde organique dans la composition est comprise dans un domaine allant de 0,1 à 10 pce, encore plus préférentiellement de 0,4 à 6 pce. Encore plus préférentiellement, la quantité de peroxyde organique est  
 15 comprise dans un domaine allant de 0,8 à 4 pce.

Dans une variante également préférée, la quantité massique de peroxyde organique dans la composition peut être inférieure ou égale à 3 pce, de préférence de 0,1 à 3 pce, de manière plus particulièrement préférée de 0,2 à 2 pce, et plus préférentiellement encore de 0,25 à 1 pce.

#### 20 Co-agent de réticulation du peroxyde organique

La composition à partir de laquelle est mis en œuvre le procédé de réticulation contient préférentiellement un co-agent de réticulation.

25 Les co-agents peuvent être classés selon leur mode d'action, de type 1 ou 2, ou encore selon leur nature chimique, et comprennent notamment les composés (méth)acrylates, sous forme de sels tels que les diacrylates ou diméthacrylates de zinc (Zn) (tels que les composés de formule I ou II ci-dessous), de magnésium (Mg) ou de calcium (Ca) ; sous forme d'ester tels que les acrylates ou méthacrylates polyfonctionnels ; sous forme polymérique  
 30 tel que le polybutadiène diacrylate ; les composés maléimides tel que les bismaléimides ou biscitraconimides ; les composés allyliques tels que l'allylcyanurate et l'isocyanurate de triallyle, ou encore les composés vinyliques tels que les polymères de basse masse moléculaire à fort taux de vinyle.

35 On peut utiliser un seul co-agent ou un mélange de plusieurs co-agents. Lorsqu'on utilise un mélange de plusieurs co-agents, ils peuvent être de type identique ou différent et de nature chimique identique ou différente.

Le tableau ci-dessous donne des exemples de ces co-agents.

Co-agents de réticulation	Acronyme	Type 1 ou 2
Triméthylolpropane triacrylate	TMPTA	Type 1
Triméthylolpropane triméthacrylate	TMPTMA	Type 1
Ethylène glycol diméthacrylate	EGDA	Type 1
Ethylène glycol diacrylate	EGDMA	Type 1
N, N'-m-phénylène dimaléimide	PDM	Type 1
Zinc diacrylate	ZDA	Type 1
Zinc diméthacrylate	ZDMA	Type 1
Triallylcyanurate	TAC	Type 2
Triallylisocyanurate	TAIC	Type 2
90% vinyl polybutadiène	HVPBd	Type 2
70% vinyl styrène-butadiène copolymère	HVSBR	Type 2

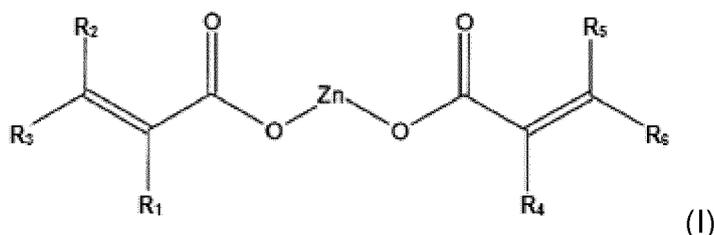
De préférence pour l'invention, le co-agent comprendra au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les composés (méth)acrylates, les composés maléimides, les composés allyliques, les composés vinyliques et leurs mélanges.

De préférence, le co-agent comprend un composé (méth)acrylate, sous forme de sel métallique, ou d'ester ou sous forme polymérique.

De préférence pour l'invention, le co-agent comprend un composé (méth)acrylate sous forme de sel métallique monovalent ou bivalent d'un acide carboxylique alpha ou beta insaturé, ayant de préférence 2 à 8 atomes de carbones. De manière particulièrement préférée, le composé métallique du sel métallique est choisi dans le groupe constitué par le zinc, l'aluminium, le magnésium et le calcium, de préférence le zinc.

Le composé métallique peut être sous forme d'oxyde, d'hydroxyde ou de peroxyde.

Encore préférentiellement, le sel métallique est un sel de zinc de formule (I) :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou

plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  d'une part et  $R_5$  et  $R_6$  d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique.

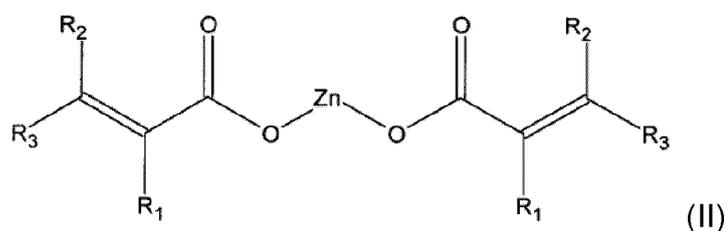
Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle comprenant un ou plusieurs cycles.

5 Par groupe hydrocarboné interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe, ou entre un atome de carbone dudit groupe et un autre hétéroatome dudit groupe.  
 10 Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

L'ajout d'un co-agent métallique contenant plusieurs insaturations et dans lequel le zinc est lié au reste de la molécule par des liaisons ioniques et non covalentes (sel métallique) permet d'augmenter l'efficacité du peroxyde  
 15 lors du procédé de réticulation et de conférer certaines propriétés particulières aux compositions réticulées.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation, le sel métallique est un composé de  
 20 formule (II) :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes  
 25 alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant former un cycle non aromatique.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

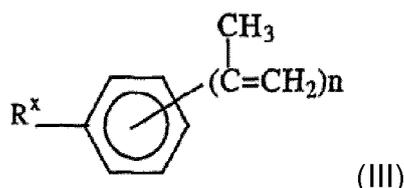
Avantageusement,  $R_2$  et  $R_3$  représentent un atome d'hydrogène.

30 Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$  est un groupe méthyle.

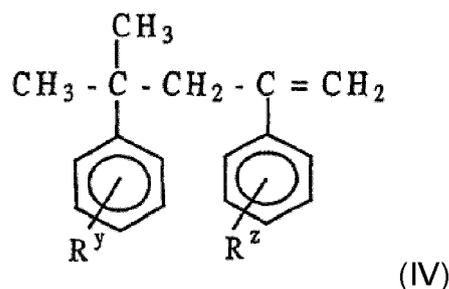
De préférence, le sel métallique est le diacrylate de zinc ou le diméthacrylate de zinc.

A titre d'exemple, on peut citer le diacrylate de zinc (ZDA) DIMALINK® 633 de la société CRAY VALLEY ou le diméthacrylate de zinc (ZDMA) DIMALINK® 634 de la société CRAY VALLEY.

5 Dans une variante, le co-agent de réticulation peut comprendre un composé vinylique, par exemple choisi dans le groupe constitué par le trans-stilbène, le divinylbenzène, le trans,trans-2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène, le dicyclopentadiène, le 3,7-diméthyl-1,3,6-octatriène (OCIMENE), les composés représentés par la formule générale (III) :



10 dans laquelle  $R^x$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle de 1 à 9 atomes de carbone et  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 3, et les composés représentés par la formule générale (IV) :



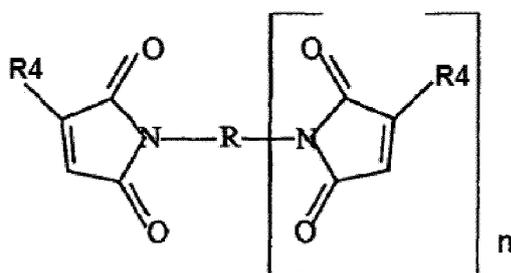
15 dans laquelle  $R^y$  et  $R^z$  peuvent être identiques ou différents et représentent un groupement alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme composés représentés par la formule générale (III), on peut citer l' $\alpha$ -méthyl styrène, l'ortho, méta, para diisopropényl benzène, le 1,2,4-triisopropényl benzène, le 1,3,5-triisopropényl benzène, le 3-isopropyl-ortho diisopropényl benzène, le 4-isopropyl-ortho diisopropényl benzène, le 4-isopropyl-m-diisopropényl benzène, le 5-isopropyl-m-diisopropényl benzène, le 2-isopropyl-p-diisopropényl benzène.

Comme composés représentés par la formule générale (IV), on peut citer le 2,4-di (3-isopropylphényl)-4-méthyl-1 pentène, le 2,4-di (4-isopropylphényl) 4-méthyl-1 pentène, le 2-(3-isopropylphényl)-4-(4-isopropylphényl)-4-méthyl-1-pentène, le 2-(4-isopropylphényl)-4-(3-isopropylphényl)-4-méthyl-1-pentène, le 2,4-di(3-méthyl-phényl)-4-méthyl-1 pentène, le 2,4-di(4-méthylphényl)-4-méthyl-1 pentène.

Le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'allyle, le triacrylate de triméthylolpropane, le cyanurate de triallyle (TAC), l'isocyanurate de triallyle (TAIC), le phosphate de triallyle, le tétra-allyloxyéthane, le carbonate d'allyldiglycol, le trimellate de triallyle, le citrate de triallyle, l'adipate de diallyle, le téréphalate de diallyle, l'oxalate de diallyle, le fumarate de diallyle, le diméthacrylate d'éthylène-glycol et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, peuvent également convenir comme co-agent de réticulation.

Peuvent également convenir comme co-agent de réticulation les composés maléimides tels que ceux représentés par la formule générale (X) :



(X)

10

dans laquelle n est égal à 1 ou 2 et R est divalent ou trivalent et est choisi dans le groupe formé par les groupements aliphatiques acycliques ayant de 2 à 16 atomes de carbone, les groupements aliphatiques cycliques ayant de 5 à 20 atomes de carbone, les groupements aromatiques ayant de 6 à 18 atomes de carbone et les groupements alkyl aromatique (alkylaryl) ayant de 7 à 24 atomes de carbone, et ces groupements divalent ou trivalent peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote et/ou de soufre en remplacement à un ou plusieurs atomes de carbone et chaque R4 est identique et représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyl ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

15

20

Parmi les composés de formule générale (X), les bismaléimides et les biscitraconimides sont avantageusement choisis.

25

30

Comme bismaléimide on peut citer le bismaléimide de N,N'-m-phénylène, le bismaléimide de N,N'-éthylène, bismaléimide de N,N'-hexaméthylène, bismaléimide de N,N'-dodécaméthylène, bismaléimide de N,N'-(2,2,4-triméthylhexaméthylène), bismaléimide de N,N'-(oxydipropylène), bismaléimide de N,N'-(aminodipropylène), bismaléimide de N,N'-(éthylènedioxydipropylène), bismaléimide de N,N' (1,4-cyclohexylène), bismaléimide N,N'(1,3-cyclohexylène), bismaléimide de N,N'-(méthylène 1,4-dicyclohexylène), bismaléimide de N,N'-(isopropylidène-1,4-dicyclohexylène, bismaléimide de N,N'-(oxy-1,4-dicyclohexylène), bismaléimide de N,N'-p-

(phénylène), bismaléimide de N,N'-(o-phénylène), bismaléimide de N,N'-(1,3-naphthylène), bismaléimide de N,N'-(1,4-naphthylène), bismaléimide de N,N'-(1,5-naphthylène), bismaléimide de N,N'-(3,3-diméthyl-(4,4-diphénylène), bismaléimide de N,N'-(3,3-dichloro-4,4 biphénylène), bismaléimide de N,N'-(2,4-pyridyl), bismaléimide de N,N'-(2,6-pyridyl), bismaléimide de N,N'-(1,4-anthraquinonediyl), bismaléimide de N,N'-(m-tolylène), bismaléimide de N,N'-(p-tolylène), bismaléimide de N,N'-(4,6-diméthyl-1,3-phénylène), bismaléimide de N,N'-(2,3-diméthyl-1,4-phénylène), bismaléimide de N,N'-(4,6-dichloro-1,3-phénylène), bismaléimide de N,N'-(5-chloro-1,3-phénylène), bismaléimide de N,N'-(5-hydroxy-1,3-phénylène), bismaléimide de N,N'-(5-méthoxy-1,3-phénylène), bismaléimide de N,N'-(m-xylylène), bismaléimide de N,N'-(p-xylylène), bismaléimide de N,N'-(méthylènedi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(isopropylidènedi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(oxydi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(thiodi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(dithiodi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(sulfodi-p-phénylène), bismaléimide de N,N'-(carbonyldi-p-phénylène),  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-maléimodophényl)-méta-diisopropylbenzène, bismaléimide de  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-p-phénylène) et  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-maleimidophényl)-para-diisopropylbenzène.

Comme biscitraconimides, on peut citer le biscitraconimide de 1,2-N,N'-diméthylène, le biscitraconimide de 1,2-N,N'-triméthylène, le biscitraconimide de 1,5-N,N'-(2-méthyl-pentaméthylène) et le biscitraconimide de N,N'-méthylphénylène).

La quantité massique de co-agent est de préférence comprise dans un domaine allant de 5 à 50 pce. Des gammes de 10 à 50 pce, de 10 à 30 pce, et de 20 à 30 pce sont préférées. De telles quantités permettent une bonne dispersion du co-agent dans la composition ; de plus, les propriétés de la composition réticulée obtenue sont moins dégradables et l'effet du co-agent est notable sur la rigidification et le renforcement de la composition réticulée.

Avantageusement, le rapport de la quantité massique de peroxyde organique sur la quantité massique de co-agent est inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,2. Un tel rapport faible est favorable en termes de synergie entre le peroxyde organique et le co-agent, ce qui a un effet positif sur la rhéométrie et l'allongement à la rupture de la composition.

Dans certains modes de réalisation préférés, le rapport de la quantité massique de peroxyde sur la quantité massique de co-agent est inférieur ou égal à 0,09, ou à 0,05, de préférence encore inférieur ou égal à 0,04 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,03.

### Oxyde de magnésium

Selon un mode de réalisation, l'oxyde de magnésium est utilisé à une quantité massique comprise de 1 pce à 50 pce, de préférence de 2 pce à 30 pce, de préférence encore de 5 à 15 pce.

5           Lorsqu'un co-agent de réticulation est présent, le rapport de la quantité massique de co-agent sur la quantité massique d'oxyde de magnésium dans la composition vaut de préférence de 0,5 à 5, plus préférentiellement de 0,8 à 2, et de manière encore plus particulièrement préférée de 1 à 1,5.

10           Selon des modes de réalisation, le rapport de la quantité massique d'oxyde de magnésium sur la quantité massique de peroxyde organique dans la composition est supérieur ou égal à 1. De préférence, ce rapport vaut de 5 à 60, plus préférentiellement de 10 à 40, et de manière encore plus particulièrement préférée de 15 à 30.

15           Avantageusement, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET allant de 1 à 200 m<sup>2</sup>/g. Plus préférentiellement, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET allant de 5 à 170 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET de l'oxyde de magnésium est mesurée selon la norme ISO 9277:2010.

De manière particulièrement avantageuse, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET supérieure à 25 m<sup>2</sup>/g.

20           Selon des modes de réalisation particuliers, l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET allant de 1 à 60 m<sup>2</sup>/g, de 60 à 120 m<sup>2</sup>/g ou de 120 à 200 m<sup>2</sup>/g ; ou de 1 à 20 m<sup>2</sup>/g, de 20 à 25 m<sup>2</sup>/g, de 20 à 26 m<sup>2</sup>/g, de 25 à 30 m<sup>2</sup>/g, de 26 à 30 m<sup>2</sup>/g, de 30 à 40 m<sup>2</sup>/g, de 40 à 60 m<sup>2</sup>/g, de 40 à 90 m<sup>2</sup>/g, de 60 à 90 m<sup>2</sup>/g, de 90 à 120 m<sup>2</sup>/g, de 90 à 140 m<sup>2</sup>/g, de 90 à 170 m<sup>2</sup>/g, de 120  
25 à 170 m<sup>2</sup>/g, de 140 à 170 m<sup>2</sup>/g, ou de 170 à 200 m<sup>2</sup>/g.

Selon l'invention, la présence de l'oxyde de magnésium dans la composition a pour effet d'augmenter la densité de réticulation et/ou la vitesse de réticulation du polymère réticulable.

30           La densité de réticulation est liée au nombre de liaisons pontales par motif constitutif du polymère. Elle peut être déterminée par une mesure rhéométrique, par exemple à l'aide d'un rhéomètre. Par exemple elle peut être déterminée selon la norme ASTM D 5289A à l'aide d'un rhéomètre de type RPA 2000 ou MDR, à une température de 160°C, avec une amplitude d'oscillation de 0,5°, une fréquence d'oscillation de 1,667 Hz, à partir de  
35 disques de l'échantillon à tester de 3,5 cm de diamètre et de 4,8 cm<sup>3</sup> de volume.

Selon les systèmes de réticulation, un ajustement de la température à une valeur différente peut être appropriée.

La mesure est réalisée au cours de la réticulation de l'échantillon à tester qui est initiée en même temps que la mesure, en plaçant l'échantillon dans une cavité de test préchauffée. Elle permet l'obtention d'une courbe rhéométrique représentant l'évolution du couple viscoélastique résultant de la déformation imposée à la composition à tester en fonction du temps. Dans le cadre de la présente demande, la densité de réticulation est définie directement par la différence entre le couple maximal MH et le couple minimal ML, et est exprimée en dN m.

Le couple minimal ML correspond à la valeur minimale du couple mesurée pendant la réticulation (au début du test).

Le couple maximal MH correspond à la valeur du couple à la fin de la mesure. De préférence, la durée du test est ajustée de telle sorte que la réticulation soit essentiellement achevée à l'issue de cette durée, le couple atteignant alors un plateau. Une durée appropriée pour le test est par exemple de 60 minutes. Toutefois, cette durée peut être adaptée en fonction de la durée réelle prévue pour la fabrication d'une pièce donnée, à partir de la composition de polymère réticulable, et à une température donnée.

La vitesse de réticulation est évaluée par la valeur T'90 correspondant au temps nécessaire pour atteindre 90 % du couple maximal, qui est obtenue à l'aide de la mesure rhéométrique décrite ci-dessus. Plus T'90 est faible, plus la vitesse de réticulation est élevée.

Selon un mode de réalisation particulier, la densité de réticulation obtenue est supérieure à la densité de réticulation qui est obtenue dans les mêmes conditions mais sans utilisation d'oxyde de magnésium. De préférence, la densité de réticulation obtenue est supérieure à 1,5 fois, 2 fois, 3 fois, 5 fois, 10 fois, 20 fois, 50 fois ou 100 fois la densité de réticulation qui est obtenue dans les mêmes conditions mais sans utilisation d'oxyde de magnésium.

Par « *même conditions mais sans utilisation d'oxyde de magnésium* », on entend une réticulation effectuée avec les mêmes paramètres (la même durée, la même température, etc....) et à partir de la même composition, à l'exception de la présence d'oxyde de magnésium, que pour la réticulation selon l'invention effectuée en présence d'oxyde de magnésium.

Dans ce mode de réalisation, les densités de réticulation obtenues avec et sans oxyde de magnésium peuvent être mesurées de la même manière, selon la procédure décrite ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, la vitesse de réticulation obtenue est supérieure à la vitesse de réticulation qui est obtenue dans les

mêmes conditions mais sans utilisation d'oxyde de magnésium. De préférence, la vitesse de réticulation lors du procédé de réticulation est supérieure à 1,1 fois, 1,2 fois, 1,3 fois, 1,4 fois, 1,5 fois, 1,8 fois ou 2 fois la vitesse de réticulation qui est obtenue dans les mêmes conditions mais sans utilisation d'oxyde de magnésium.

Les vitesses de réticulation obtenues avec et sans oxyde de magnésium peuvent être mesurées de la même manière, selon la procédure décrite ci-dessus.

#### 10 Autres additifs de la composition

La composition à partir de laquelle le procédé de réticulation est mis en œuvre peut également comprendre une charge renforçante.

L'état physique sous lequel se présente la charge renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée.

On peut utiliser par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

A titre d'autres charges renforçantes, on peut également utiliser les charges cellulosiques, le talc, le carbonate de calcium, le mica ou la wollastonite, le verre ou les oxydes ou hydrates métalliques, à l'exception de l'oxyde de magnésium.

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs dits de grade pneumatique. Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à un élastomère isoprénique sous la forme d'un mélange-maître (masterbatch) (voir par exemple les documents WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinyle fonctionnalisés telles que décrites dans les documents WO 2006/069792, WO 2006/069793, WO 2008/003434 et WO 2008/003435.

La composition peut également contenir un type de silice ou un coupage de plusieurs silices. La silice utilisée peut être toute silice renforçante

connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 5 à 400 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET est déterminée selon la norme ISO 9277:2010 et la surface spécifique CTAB est mesurée selon la norme ISO 6810:1995. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites HDS), on peut citer par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices dopées à l'aluminium décrites dans la demande EP 0735088 ou les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

La silice a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

On peut aussi utiliser une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, recouverte d'une couche de silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles.

La fraction volumique de charge renforçante dans la composition est définie comme étant le rapport du volume de la charge renforçante sur le volume de l'ensemble des constituants de la composition, étant entendu que le volume de l'ensemble des constituants est calculé en additionnant le volume de chacun des constituants de la composition. La fraction volumique de charge renforçante dans une composition est donc définie comme le rapport du volume de la charge renforçante sur la somme des volumes de chacun des constituants de la composition, et de préférence, cette fraction volumique est comprise entre 5 % et 20 %, préférentiellement entre 5 % et 15%. D'une manière préférentielle équivalente, la quantité massique de charge renforçante totale (par exemple noir de carbone et/ou silice) est de moins de 50 pce, de préférence de 5 à 45 pce, plus préférentiellement de 10 à 40 pce et de manière très préférentielle, de 15 à 35 pce.

De préférence, le rapport de la quantité massique de charge sur la quantité massique du co-agent est inférieur ou égal à 2. Plus préférentiellement, ce rapport est compris dans un domaine allant de 0,3 à 2, de préférence de 0,7 à 1,3. De préférence, la composition selon l'invention comprend du noir de carbone à titre majoritaire comme charge renforçante.

Par charge renforçante majoritaire, on entend celle qui présente le plus fort taux parmi les charges renforçantes présentes dans la composition. Notamment, on entend par charge renforçante majoritaire toute charge

renforçante qui représente au moins 50% en poids des charges renforçantes présentes, préférentiellement plus de 50% et plus préférentiellement plus de 60%.

5 La composition peut optionnellement également contenir en complément des charges renforçantes des agents de couplage, des activateurs de couplage, des agents de recouvrement des charges inorganiques ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge dans la matrice de polymères réticulables et à un abaissement de la  
10 viscosité de la composition, d'améliorer la faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes, des polyols, des acides gras, des polyéthers, des amines primaires, secondaires ou tertiaires, des polyorganosiloxanes hydroxyles ou hydrolysables.

15 A titre d'agent de couplage, on peut utiliser notamment des silanes polysulfurés, dits symétriques ou asymétriques selon leur structure particulière, connus de l'homme de l'art, tels que ceux décrits par exemple dans les documents WO 03/002648 et WO 03/002649.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en agent de couplage  
20 est préférentiellement comprise entre 2 et 15 pce, plus préférentiellement entre 3 et 13 pce et encore plus préférentiellement entre 5 et 10 pce.

La composition peut aussi comprendre un agent de mise en œuvre, en particulier l'oxyde de zinc ou l'oxyde de calcium, de préférence l'oxyde de zinc.

25 De préférence, la composition à partir de laquelle le procédé de réticulation est mis en œuvre ne contient pas de système de vulcanisation, ce qui est l'un des avantages de l'invention puisque cela permet de simplifier la formule et la préparation de la composition. Si cependant un système de vulcanisation est présent dans la composition, il l'est préférentiellement dans des quantités faibles explicitées plus bas.

30 Le système de vulcanisation proprement dit est habituellement à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles que décrites ultérieurement, divers accélérateurs  
35 secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que l'oxyde de zinc, l'acide stéarique ou des composés équivalents, des dérivés guanidiques (en particulier la diphénylguanidine).

Le soufre moléculaire (ou de manière équivalente les agents donneurs de soufre moléculaire), lorsqu'il est utilisé, l'est à un taux préférentiellement inférieur à 0,5 pce, de préférence inférieur à 0,3 pce, plus préférentiellement à un taux inférieur à 0,1 pce. De manière très préférentielle, la composition est  
5 dépourvue de soufre moléculaire.

Le système de vulcanisation peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs additionnels, par exemple les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc, les sulfénamides, les guanidines ou les thiophosphates. On peut utiliser en particulier tout composé  
10 susceptible d'agir comme accélérateur de vulcanisation des polymères en présence de soufre, notamment des accélérateurs du type thiazoles ainsi que leurs dérivés, des accélérateurs de type thiurames, dithiocarbamates de zinc. Ces accélérateurs sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le disulfure de 2-mercaptobenzothiazyle (en abrégé MBTS), le  
15 N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé CBS), le N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé DCBS), le N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé TBBS), le N-tert-butyl-2-benzothiazyle sulfénimide (en abrégé TBSI), le dibenzyl-dithiocarbamate de zinc (en abrégé ZBEC) et les mélanges de ces composés. De préférence, on  
20 utilise un accélérateur primaire du type sulfénamide.

De préférence, la composition est dépourvue de tout accélérateur de vulcanisation (autre que le co-agent et l'oxyde de magnésium).

La composition selon l'invention peut comporter également des additifs tels que des coupes pétrolières, des solvants, des agents plastifiants, que ces  
25 derniers soient de nature aromatique ou non- aromatique, des pigments et/ou colorants, des résines tackifiantes, des aides à la mise en œuvre (« *processing aids* »), des lubrifiants, des additifs anti-radiation (anti-UV), des agents de protection tels que les cires anti-ozone (telle que la Cire Ozone C32 ST), des anti-ozonants chimiques, des antioxydants (tel que la 6-  
30 paraphénylènediamine), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans le document WO 02/10269, ainsi que des promoteurs d'adhésion (sels de cobalt par exemple).

35 En particulier, la composition peut comprendre un plastifiant, un antioxydant, un stabilisant ou un mélange de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, la composition est dépourvue d'agent plastifiant.

Selon un autre mode de réalisation, la composition selon l'invention comporte un agent plastifiant. De préférence cet agent plastifiant est une résine hydrocarbonée solide (ou résine plastifiante), une huile d'extension (ou huile plastifiante), ou un mélange des deux.

5           Lorsqu'il est inclus dans la composition, le taux d'agent plastifiant total est préférentiellement supérieur ou égal à 5 pce, plus préférentiellement de 5 à 100 pce, en particulier de 10 à 80 pce, par exemple de 15 à 70 pce.

#### Utilisation / Procédé de réticulation

10           L'utilisation selon l'invention prévoit de mettre en œuvre la réticulation d'une composition telle que décrite ci-dessus, dans un procédé de réticulation. Ce procédé peut être mis en œuvre comme suit.

          La composition peut être fabriquée dans un mélangeur approprié, en utilisant deux phases de préparation successives bien connues de l'homme du métier: une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase non-productive) à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une deuxième phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase productive) à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation et notamment le peroxyde; de telles phases ont été décrites par exemple dans les documents EP 0501227, EP 0735088, EP 0810258, WO 00/05300 ou WO 00/05301.

25           La première phase (non-productive) est conduite préférentiellement en plusieurs étapes thermomécaniques. Au cours d'une première étape on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, les polymères et les charges renforçantes (et éventuellement les agents de couplage et/ou d'autres ingrédients), à une température comprise entre 20°C et 100°C, de préférence entre 25°C et 100°C.

30           Après quelques minutes, préférentiellement de 0,5 à 2 min et une montée de la température de 90°C à 100°C, les autres ingrédients (c'est-à-dire, ceux qui restent si tous n'ont pas été mis au départ) sont ajoutés en une fois ou par parties, à l'exception du système de réticulation et notamment du peroxyde organique durant un mélangeage allant de 20 secondes à quelques minutes. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes à une température inférieure ou égale à 180°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 170°C.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de réticulation et notamment le peroxyde, à basse température (typiquement inférieure à 100°C), généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres. Le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 5 et 15 min.

La composition ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée, pour former par exemple un profilé de caoutchouc utilisé pour la fabrication de semi-finis afin d'obtenir des produits finis.

La réticulation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de réticulation adopté et de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée

Selon un mode de réalisation, le procédé de réticulation est mis en œuvre pour la fabrication de tout ou partie de durites, de tuyaux, de joints d'étanchéité, de joints toriques, de courroies de transmission, de supports moteur, de systèmes anti-vibration, de profilés de fenêtre, de profilés d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, d'isolants pour câbles électriques, de semelles de chaussures, de tapis en caoutchouc, de bandes transporteuses et/ou de balles de golf.

L'invention a également pour objet les produits obtenus à l'issus du procédé de réticulation.

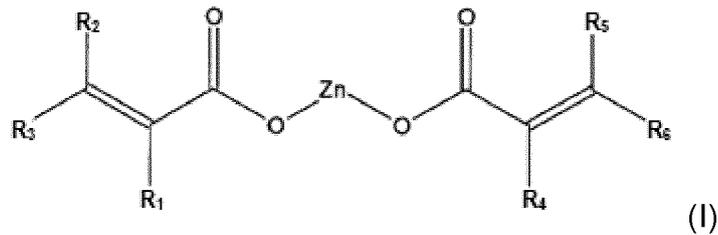
### Mélange-maître

L'invention a également pour objet une composition de mélange-maître comprenant :

- de 30 à 80 % en masse d'un co-agent de réticulation,
- de 0,5 à 10 % en masse d'un peroxyde organique,
- de 15 à 60 % en masse d'oxyde de magnésium, et
- de 0 à 40 % en masse d'un ou plusieurs polymères réticulables.

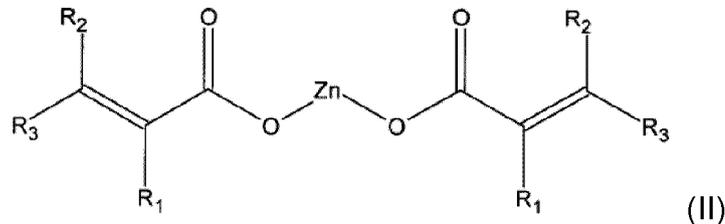
Selon des modes de réalisation, le co-agent de réticulation est tel que décrit ci-dessus.

Avantageusement, le co-agent est un sel métallique, de préférence un sel de zinc de formule (I) :



dans laquelle  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  d'une part et  $R_5$  et  $R_6$  d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique.

De manière encore plus avantageuse, le sel métallique est un sel de zinc de formule (II) :



dans laquelle  $R_1, R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant former un cycle non aromatique.

Dans des modes de réalisation particuliers, le co-agent est tel que défini dans les sections précédentes ; et/ou le peroxyde organique est tel que défini dans les sections précédentes ; et/ou l'oxyde de magnésium est tel que défini dans les sections précédentes ; et/ou le polymère réticulable est tel que défini dans les sections précédentes.

Lorsque l'un des composés, notamment le peroxyde organique, est fourni en mélange avec un solvant ou diluant, une certaine quantité de ce solvant ou diluant peut également être présente dans le mélange-maître.

Ce mélange-maître peut être utilisé en tant que tel pour la préparation de la composition réticulable, notamment en le mélangeant avec une quantité supplémentaire de polymères réticulables (de préférence le ou les mêmes que ceux du mélange-maître), et éventuellement avec une charge renforçante ou d'autres additifs.

Avantageusement, dans le mélange-maître, le rapport de la quantité massique de peroxyde organique et de la quantité massique de co-agent est

inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,2. Il peut notamment être inférieur ou égal à 0,09, ou à 0,05, de préférence encore inférieur ou égal à 0,04 et plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,03.

Avantageusement, dans le mélange-maître, le rapport de la quantité  
5 massique d'oxyde de magnésium sur la quantité massique de peroxyde organique vaut de 5 à 60, de préférence de 10 à 40, et de manière plus particulièrement préférée de 15 à 30.

Avantageusement, dans le mélange-maître, le rapport de la quantité  
10 massique de co-agent sur la quantité massique d'oxyde de magnésium dans la composition vaut de 0,5 à 5, de préférence de 0,8 à 2, et de manière plus particulièrement préférée de 1 à 1,5.

Selon un mode de réalisation, le mélange-maître consiste essentiellement en le co-agent, le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium.

15 Selon un mode de réalisation, le mélange-maître consiste en le co-agent, le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium.

Selon un mode de réalisation, le mélange-maître consiste essentiellement en le co-agent, le peroxyde organique, l'oxyde de magnésium et le ou les polymères réticulables.

20 Selon un mode de réalisation, le mélange-maître consiste en le co-agent, le peroxyde organique, l'oxyde de magnésium et le ou les polymères réticulables.

Alternativement, le mélange-maître peut comprendre un ou plusieurs additifs tels que décrits ci-dessus en lien avec la composition réticulable.

25 Selon un mode de réalisation, la présence de polymère réticulable dans le mélange-maître permet de formuler le mélange-maître sous forme de granulés, la poudre constituée par au moins le co-agent, l'oxyde de magnésium et le peroxyde organique étant enrobée partiellement ou de préférence totalement par le polymère réticulable. Ce mode de réalisation  
30 présente des avantages en termes sanitaires et sécuritaires.

Selon un mode de réalisation, le mélange-maître est utilisé pour la fabrication de tout ou partie d'un article tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de  
35 caisse et vitres de voiture, un isolant pour câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf.

L'invention a également pour objet un article, tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, un isolant pour câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf, dont tout ou partie est obtenu par réticulation d'une composition réticulable fabriquée à partir du mélange maître.

### EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

#### Exemple 1

La densité de réticulation et la vitesse de réticulation de différentes compositions ont été évaluées. Les compositions suivantes ont été préparées :

<b>Composition n°</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
BR (pce)	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone N234 (pce)	25	25	25	25	25	25
Diméthacrylate de zinc (pce)	20	20	20	20	20	20
Oxyde de zinc (pce)	2	2	2	2	2	2
Peroxyde de dicumyle (pce)	0,9	-	-	-	-	-
Luperox® 230XL40-SP (pce)	-	1,45	-	-	-	-
Luperox® TBEC (pce)	-	-	0,89	-	-	-
Luperox® TBICM75 (pce)	-	-	-	0,82	-	-
Luperox® 270 (pce)	-	-	-	-	0,81	-
Luperox® P (pce)	-	-	-	-	-	0,69

<b>Composition n°</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Oxyde de magnésium (pce)	15	15	15	15	15	15

<b>Composition n°</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
BR (pce)	100	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone N234 (pce)	25	25	25	25	25	25	25	25
Diméthacrylate de zinc (pce)	20	20	20	20	20	20	20	20
Oxyde de zinc (pce)	2	2	2	2	2	2	2	2
Peroxyde de dicumyle (pce)	0,9	-	-	-	-	-	0,9	
Luperox® 230XL40-SP (pce)	-	1,45	-	-	-	-		1,45
Luperox® TBEC (pce)	-	-	0,89	-	-	-		
Luperox® TBICM75 (pce)	-	-	-	0,82	-	-		
Luperox® 270 (pce)	-	-	-	-	0,81	-		
Luperox® P (pce)	-	-	-	-	-	0,69		
N,N-phénylène bismaléimide (pce)							0,5	0,5
Oxyde de magnésium (pce)	-	-	-	-	-	-	-	-

BR = polybutadiène

Luperox® 230XL40-SP = n-butyl-4,4'-di(tert-butylperoxy) valérate

Luperox® TBEC = OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxy carbonate

Luperox® TBICM75 = tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate

Luperox® 270 = tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate

Luperox® P = tertio butyl peroxybenzoate

5 Les compositions ont été préparées en utilisant un mélangeur interne Brabender 350S (capacité maximale : 350 ml). Les paramètres sont les suivants :

- Température initiale : 22°C (température ambiante) ;
- Vitesse de rotation des rotors : 50 rpm (rotations par minute) ;
- 10 - Ordre et moment d'introduction des matières premières :

0	BR
5 min	Noir de carbone N234
10 min	Diméthacrylate de zinc
12 min	Oxyde de zinc
14 min	système de réticulation (peroxyde suivi éventuellement du MgO suivi éventuellement du co-agent de réticulation)
16 min	Tombée du mélange

- Température finale (tombée du mélange) : maximum 80°C.

Les mélanges ont été homogénéisés dans un mélangeur ouvert de la marque Gumix à température ambiante pour obtenir des plaques d'environ 5 mm d'épaisseur, qui ont été laissées refroidir à température ambiante puis testées le lendemain du jour de la production.

15 Les compositions 1 à 6 illustrent l'utilisation selon l'invention, les compositions 7 à 14 correspondent à des exemples comparatifs.

La densité de réticulation et la vitesse de réticulation sont évaluées de la manière suivante :

20 Un disque d'environ 3,5 cm de diamètre est coupé dans la plaque de mélange à tester. Il est placé entre deux feuilles de polymère type Mylar puis l'ensemble est placé dans la cavité de test du rhéomètre RPA 2000 déjà préchauffé à la température de test et réglé selon les paramètres suivants :

- Température : 160°C ;
- 25 - Amplitude d'oscillation : 0,5° ;
- Fréquence d'oscillation : 1,667 Hz ;
- Temps : 60 min.

Le test est aussitôt démarré et les mesures sont automatiquement enregistrées par l'ordinateur relié à l'instrument.

Les résultats sont résumés dans les figures 1, 2, 3 et 6, ainsi que dans les tableaux ci-dessous :

5

<b>Composition n°</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
ML (dN m)	1,956	2,04	2,544	2,512	2,236	2,384
MH (dN m)	87,69	52,25	23,3	24,24	22,98	21,33
T'90 (h:min:s)	00:18:12	00:24:11	00:37:14	00:36:03	00:33:32	00:30:47
Ts2 (h:min:s)	00:00:39	00:00:42	00:00:43	00:00:42	00:00:46	00:00:45
MH-ML (dN m)	85,7	50,2	20,8	21,7	20,7	18,9

<b>Composition n°</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
ML (dN m)	2,003	1,988	-	-	-	-	1,95	1,961
MH (dN m)	35,7	17,45	-	-	-	-	41,28	19,8
T'90 (h:min:s)	00:25:02	00:22:12	-	-	-	-	00:27:09	00:21:16
Ts2 (h:min:s)	00:02:15	00:02:38	-	-	-	-	00:02:02	00:02:03
MH-ML (dN m)	33,7	15,5	-	-	-	-	39,3	17,8

La valeur Ts2 correspond au temps de grillage, c'est-à-dire au temps nécessaire pour atteindre une augmentation de la viscosité de 2 unités à partir du couple minimal ML.

On constate que les compositions contenant de l'oxyde de magnésium (compositions n° 1 et 2) ont une densité de réticulation plus importante que les mêmes compositions sans oxyde de magnésium (compositions n°7 et 8) ou que les mêmes compositions contenant du N,N-phénylène bismaléimide comme co-agent de réticulation (compositions n°13 et 14). Le N,N-phénylène bismaléimide est un co-agent de réticulation classiquement utilisé et bien connu de l'homme de l'art.

Le T'90 obtenu avec la composition n°1 est plus faible que celui observé avec les compositions n°7 et n°13 (mêmes composition sans oxyde de magnésium ou avec du N,N-phénylène bismaléimide comme agent de réticulation). En revanche, le T'90 obtenu avec la composition n°2 est plus élevé que celui observé avec les compositions n°8 et n°14.

Le temps de grillage Ts2 de la composition n°1 et celui de la composition n°2 sont plus faible que celui des compositions n°7 et n°13 et celui des compositions n°8 et n°14 respectivement.

5 Il peut également être noté que les compositions n° 9, 10, 11 et 12 ne réticulent pas et que l'ajout d'oxyde de magnésium dans ces compositions permet une réticulation de ces compositions (compositions n°3, 4, 5 et 6).

### Exemple 2

10 Dans cet exemple, des compositions ayant une quantité plus faible de noir de carbone ont été testées.

Les compositions suivantes ont été préparées :

<b>Composition n°</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
BR (pce)	100	100	100	100	100
Noir de carbone N234 (pce)	3	3	3	3	3
Diméthacrylate de zinc (pce)	20	20	20	20	20
Oxyde de zinc (pce)	2	2	2	2	2
Peroxyde de dicumyle (pce)	0,9	-	0,4	0,8	-
TBEC (pce)	-	0,89	-	-	0,89
Oxyde de magnésium (pce)	15	15	-	-	-

15 Les compositions ont été préparées de la même manière que dans l'exemple 1.

Les compositions 15 et 16 illustrent l'utilisation de l'oxyde de magnésium selon l'invention, les compositions 17 à 19 correspondent à des exemples comparatifs.

20 La densité de réticulation et la vitesse de réticulation sont évaluées de la même manière que dans l'exemple 1.

Les résultats sont résumés dans la figure 4, ainsi que dans le tableau ci-dessous :

<b>Composition n°</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
ML (dN m)	1,35	1,59	1,252	1,218	1,318

<b>Composition n°</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
MH (dN m)	78,69	19,34	13,12	30,43	3,98
T'90 (h:min:s)	00:27:44	00:33:47	00:35:53	00:33:20	00:36:02
Ts2 (h:min:s)	00:00:49	00:00:46	00:07:44	00:03:29	00:25:07
MH-ML (dN m)	77,3	17,8	11,9	29,2	2,7

La vitesse de réticulation et la densité de réticulation sont augmentées par l'ajout d'oxyde de magnésium y compris lorsque la quantité de noir de carbone est faible.

5

### Exemple 3

Dans cet exemple, l'effet de l'utilisation de l'oxyde de magnésium a été testé avec un élastomère différent.

Les compositions suivantes ont été préparées :

10

<b>Composition n°</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
EPDM Vistalon 2504N (pce)	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone N550 (pce)	100	100	100	100	100	100
Huile de paraffine Primol 352	40	40	40	40	40	40
PEG	3	3	3	3	3	3
TMQ	1	1	1	1	1	1
Luperox® F40	8	8	8	8	8	8
Diméthacrylate de zinc (pce)	2	20	-	2	20	-
Oxyde de magnésium (pce)	5	5	10	-	-	-

PEG : polyéthylène glycol (MW env. 4000)

TMQ : triméthyl quinoline polymérisée

Luperox® F40 = 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzene dilué à 40% sur carbonate de calcium

15

Les compositions ont été préparées en utilisant un mélangeur interne Brabender 350S (capacité maximale : 350 ml). Les paramètres sont les suivants :

- Température initiale : 22°C (température ambiante) ;

- Vitesse de rotation des rotors : 50 rpm (rotations par minute) ;
- Ordre et moment d'introduction des matières premières :

0	EPDM Vistalon 2504N
5 min	½ Noir de carbone N550 suivi par ½ Huile de paraffine Primol 352
10 min	2/2 Noir de carbone N550 suivi par 2/2 Huile de paraffine Primol 352
15 min	PEG suivi du TMQ
20 min	Selon le test : Diméthacrylate de zinc
22 min	système de réticulation (peroxyde suivi éventuellement du MgO)
24 min	Tombée du mélange

- Température finale (tombée du mélange) : maximum 100°C.

5 Les compositions 20 et 21 illustrent l'utilisation selon l'invention, les compositions 22 à 25 correspondent à des exemples comparatifs.

La densité de réticulation et la vitesse de réticulation sont évaluées de la même manière que dans l'exemple 1, à l'exception du fait qu'un rhéomètre MDR préchauffé et réglé à la température de 185°C est utilisé.

10 Les résultats sont résumés dans la figure 5, ainsi que dans le tableau ci-dessous :

<b>Composition n°</b>	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>
ML (dN m)	1,326	1,541	1,541	1,159	0,955	1,179
MH (dN m)	22,31	42,8	21,12	18,72	22,39	18,47
T'90 (h:min:s)	00:03:32	00:02:34	00:03:43	00:03:18	00:03:15	00:03:34
Ts2 (h:min:s)	00:00:23	00:00:16	00:00:23	00:00:23	00:00:22	00:00:25
MH-ML (dN m)	21,0	41,3	19,6	17,6	21,4	17,3

15 Les compositions 20 et 21 ont respectivement une densité de réticulation plus élevée que les compositions 23 et 24, qui correspondent aux mêmes compositions sans oxyde de magnésium.

#### Exemple 4

20 Dans cet exemple, l'effet de l'oxyde de magnésium sur la densité et la vitesse de réticulation a été comparé avec celui de l'oxyde de zinc. Les compositions suivantes ont été préparées :

<b>Composition n°</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
BR (pce)	100	100	100	100
Noir de carbone N234 (pce)	25	25	25	25
Diméthacrylate de zinc (pce)	20	20	20	20
Oxyde de zinc (pce)	-	2	15	-
Peroxyde de dicumyle (pce)	0,9	0.9	0.9	0.9
Oxyde de magnésium (pce)	15	15	-	-

Les compositions ont été préparées de la même manière que dans l'exemple 1.

5 Les compositions 26 et 27 illustrent l'utilisation de l'oxyde de magnésium selon l'invention, les compositions 28 à 29 correspondent à des exemples comparatifs.

La densité et la vitesse de réticulation sont évaluées comme suit.

10 Un disque d'environ 3,5 cm de diamètre est coupé dans la plaque de mélange à tester. Il est placé entre deux feuilles de polymère type Mylar puis l'ensemble est placé dans la cavité de test du rhéomètre MDR déjà préchauffé à la température de test et réglé selon les paramètres suivants :

- Température : 160°C ;
- Amplitude d'oscillation : 0,5° ;
- 15 - Fréquence d'oscillation : 1,667 Hz ;
- Temps : 60 min.

Le test est aussitôt démarré et les mesures sont automatiquement enregistrées par l'ordinateur relié à l'instrument.

20 Les résultats sont résumés dans la figure 7, ainsi que dans le tableau ci-dessous :

<b>Composition n°</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
ML (dN m)	3,447	3,437	2,246	2,012
MH (dN m)	88,23	85,51	58,92	53,95
T'90 (h:min:s)	00:19:36	00:18:07	00:20:57	00:21:19
Ts2 (h:min:s)	00:00:19	00:00:24	00:00:43	00:00:47
MH-ML (dN m)	84,8	82,1	56,7	51,9

Les compositions contenant de l'oxyde de magnésium ont une densité et une vitesse de réticulation augmentées par rapport à la composition

contenant de l'oxyde de zinc. En particulier, la composition 26 permet d'obtenir une densité de réticulation et une vitesse de réticulation plus élevées par rapport à la composition 28 qui correspond à la même composition que la composition 26 mais avec de l'oxyde de zinc à la place de l'oxyde de magnésium (dans la même proportion).

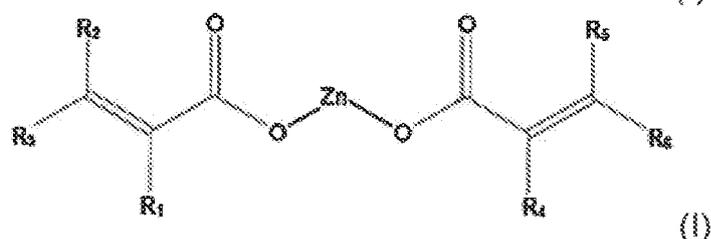
Il peut également être noté que l'ajout d'oxyde de zinc (composition 28) augmente légèrement la densité de réticulation et la vitesse de réticulation par rapport à la même composition sans oxyde métallique (composition 29). Cependant, cet effet, très faible, n'est probablement dû qu'à un effet renforçant de l'oxyde de zinc.

## REVENDEICATIONS

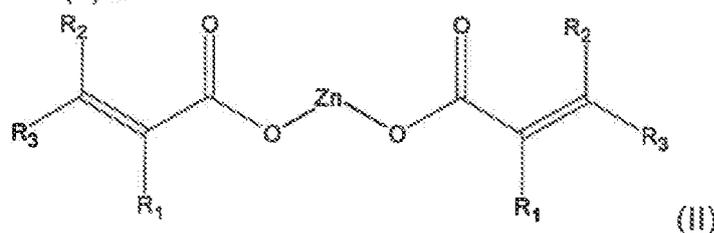
- 5           1.       Utilisation d'oxyde de magnésium pour augmenter la vitesse de  
                  réticulation et/ou la densité de réticulation d'au moins un  
                  polymère réticulable, dans laquelle la réticulation du polymère  
                  réticulable est mise en œuvre en présence :
- 10                   - d'un co-agent de réticulation comprenant un composé  
                          (méth)acrylate, sous forme de sel métallique, ou d'ester ou  
                          sous forme polymérique, et  
                          - d'un peroxyde organique.
- 15           2.       Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le polymère  
                  réticulable est dépourvu de groupes fonctionnels chlore et de  
                  groupes fonctionnels acide carboxylique, de préférence  
                  dépourvu de groupes fonctionnels halogène et de groupes  
                  fonctionnels acide carboxylique.
- 20           3.       Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le  
                  polymère réticulable est choisi dans le groupe constitué par les  
                  élastomères diéniques, les polyoléfines saturées, les silicones,  
                  les élastomères fluorés, les copolymères d'éthylène-acétate de  
                  vinyle, les copolymères d'éthylène-(méth)acrylate de méthyle,  
                  les copolymères d'éthylène-méthacrylate de glycidyle et/ou les  
25                   mélanges de ces derniers, de préférence le polymère réticulable  
                  est un élastomère diénique, de préférence encore choisi dans le  
                  groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de  
                  synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène,  
                  en particulier les copolymères de butadiène et de styrène et les  
30                   copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, les copolymères  
                  d'isoprène, en particulier les copolymères d'isoprène et de  
                  styrène, et les mélanges de ces élastomères.
- 35           4.       Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le  
                  peroxyde organique est choisi parmi le peroxyde de dicumyle,  
                  les peroxydes d'aryle ou de diaryle, le peroxyde de diacétyle, le  
                  peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde

de ditertbutyle, le peroxyde de tertbutylcumyle, le 2,5-bis(tertbutylperoxy)-2,5-diméthylhexane, le n-butyl-4,4'-di(tertbutylperoxy) valérate, le OO-(t-butyl)-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate, le tertio-butyl peroxyisopropylcarbonate, le tertio-butyl peroxybenzoate, le tert-butyl peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 1,3(4)-bis(tertbutylperoxyisopropyl)benzene et les mélanges de ces derniers.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le co-agent de réticulation est un sel de zinc de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  d'une part et  $R_5$  et  $R_6$  d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique, et encore plus préférentiellement un sel de zinc de formule (II) :



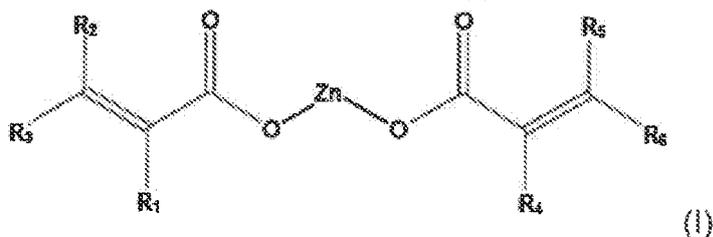
dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant former un cycle non aromatique.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  dans la formule (I) ou  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  dans la formule (II)

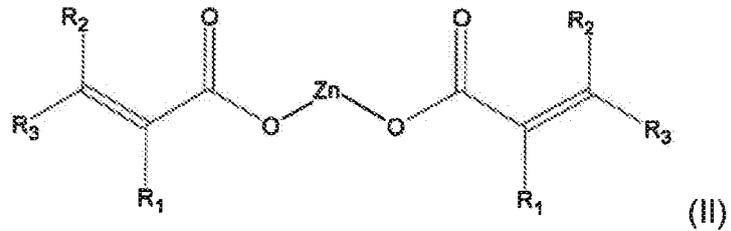
représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

- 5
7. Utilisation selon l'une des revendications 5 ou 6, dans laquelle le sel métallique est le diacrylate de zinc ou le diméthacrylate de zinc.
- 10
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le co-agent de réticulation est utilisé dans une quantité massique 5 à 50 pce, de préférence de 10 à 30 pce.
- 15
9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le peroxyde organique est utilisé dans une quantité massique de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,4 à 6 pce.
- 20
10. Utilisation de l'oxyde de magnésium selon l'une des revendications 1 à 9, à une quantité massique comprise de 1 à 50 pce, de préférence de 2 à 30 pce.
- 25
11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET allant de 1 à 200 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 5 à 170 m<sup>2</sup>/g.
- 30
12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle l'oxyde de magnésium a une surface spécifique BET supérieure à 25 m<sup>2</sup>/g.
- 35
13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle la réticulation du polymère réticulable est mise en œuvre en présence d'une charge renforçante, de préférence le noir de carbone, la silice ou un mélange de ceux-ci.
14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, dans laquelle la réticulation du polymère réticulable est mise en œuvre en présence d'un agent de mise en œuvre, de préférence l'oxyde de zinc ; et/ou en présence d'un plastifiant, d'un antioxydant, d'un stabilisant ou d'un mélange de ceux-ci.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, permettant d'obtenir une densité de réticulation supérieure à 1,5 fois, de préférence 2 fois, 3 fois, 5 fois, 10 fois, 20 fois, 50 fois ou 100 fois la densité de réticulation obtenue dans les mêmes conditions de réticulation mais en l'absence d'oxyde de magnésium.
16. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 15, permettant d'obtenir une vitesse de réticulation supérieure à 1,1 fois, de préférence 1,2 fois, 1,3 fois, 1,4 fois, 1,5 fois, 1,8 fois ou 2 fois la vitesse de réticulation obtenue dans les mêmes conditions de réticulation mais en l'absence d'oxyde de magnésium.
17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16, pour la fabrication de durites, tuyaux, joints d'étanchéité, de joints toriques, de courroies de transmission, de supports moteur, de systèmes anti-vibration, de profilés de fenêtre, de profilés d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, d'isolants pour câbles électriques, de semelles de chaussures, de tapis en caoutchouc, de bandes transporteuses et/ou de balles de golf.
18. Composition comprenant :
- de 30 à 80 % en masse d'un co-agent de réticulation, de préférence un sel de zinc de formule (I) :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> d'une part et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> d'autre part pouvant indépendamment former un cycle non aromatique, encore plus préférentiellement un sel de zinc de formule (II) :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C1-C7 choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> pouvant former un cycle non aromatique,

- de 0,5 à 10 % en masse d'un peroxyde organique,
- de 15 à 60 % en masse d'oxyde de magnésium, et
- de 0 à 40 % en masse d'un ou plusieurs polymères réticulables.

5

10

15

20

25

30

19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle le co-agent de réticulation est tel que défini dans la revendication 6 ou 7 ; et/ou le peroxyde organique est tel que défini dans la revendication 4 ; et/ou l'oxyde de magnésium est tel que défini dans la revendication 11 ou 12 ; et/ou le polymère réticulable est tel que défini dans la revendication 2 ou 3.

20. Composition selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle le co-agent de réticulation, le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium sont présent dans des ratios massiques de 5 à 50 parts de co-agent de réticulation pour 0,1 à 10 parts de peroxyde organique et pour 1 à 50 parts d'oxyde de magnésium ; et de préférence de 10 à 30 parts de co-agent de réticulation pour 0,4 à 6 parts de peroxyde organique et pour 2 à 30 parts d'oxyde de magnésium.

21. Composition selon l'une des revendications 18 à 20, qui consiste essentiellement en, de préférence consiste en, le co-agent de réticulation, de préférence le sel de zinc de formule (I), encore plus préférentiellement le sel de zinc de formule (II), le peroxyde

organique, l'oxyde de magnésium et optionnellement le polymère réticulable.

- 5           **22.** Composition selon l'une des revendications 18 à 21, sous forme de granulés de poudre comprenant le co-agent de réticulation, de préférence le sel de zinc de formule (I), encore plus préférentiellement le sel de zinc de formule (II), le peroxyde organique et l'oxyde de magnésium, au moins en partie enrobée avec le polymère réticulable.
- 10
- 23.** Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 18 à 22 pour la fabrication de tout ou partie d'un article tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, un isolant pour câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf.
- 15
- 24.** Article, tel qu'une durite, un tuyau, un joint d'étanchéité, un joint torique, une courroie de transmission, un support moteur, un système anti-vibration, un profilé de fenêtre, un profilé d'étanchéité de caisse et vitres de voiture, un isolant pour câbles électriques, une semelle de chaussures, un tapis en caoutchouc, une bande transporteuse et/ou une balle de golf, dont tout ou partie est obtenu par réticulation d'une composition réticulable fabriquée à partir d'une composition selon l'une des revendications 18 à 22.
- 20
- 25

1/4

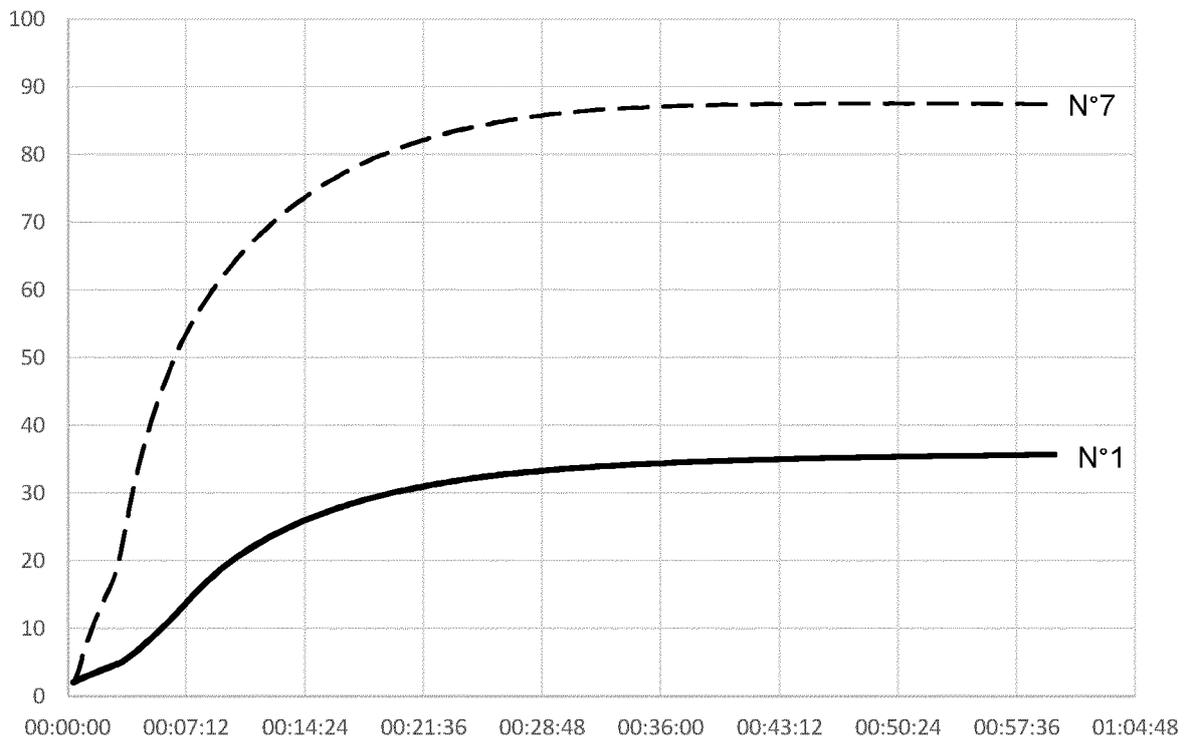


Fig. 1

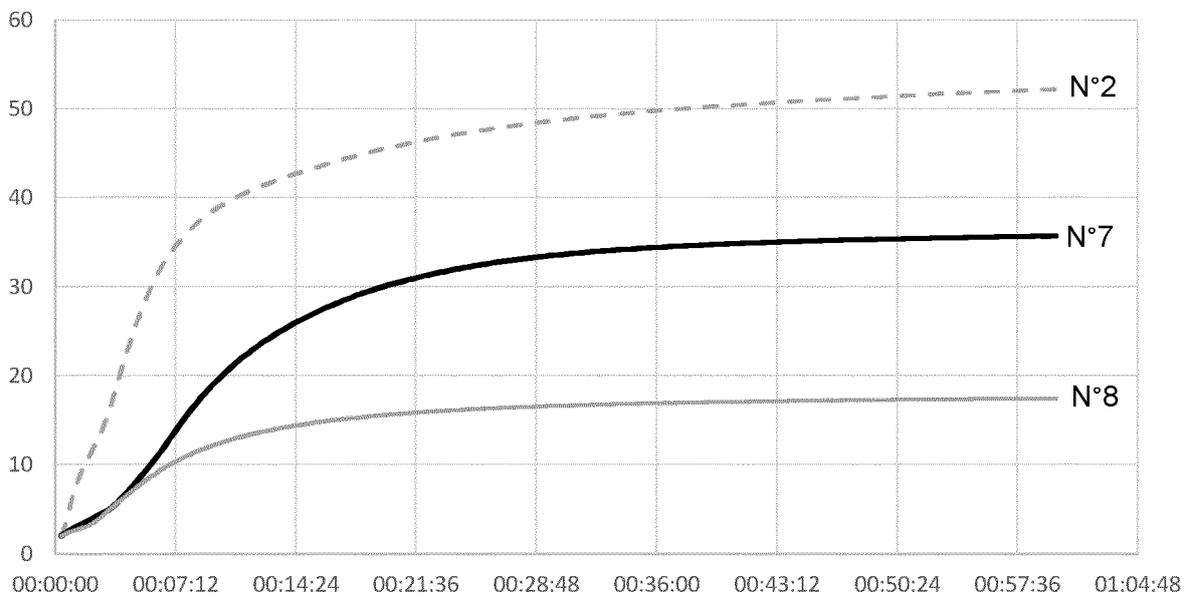


Fig. 2

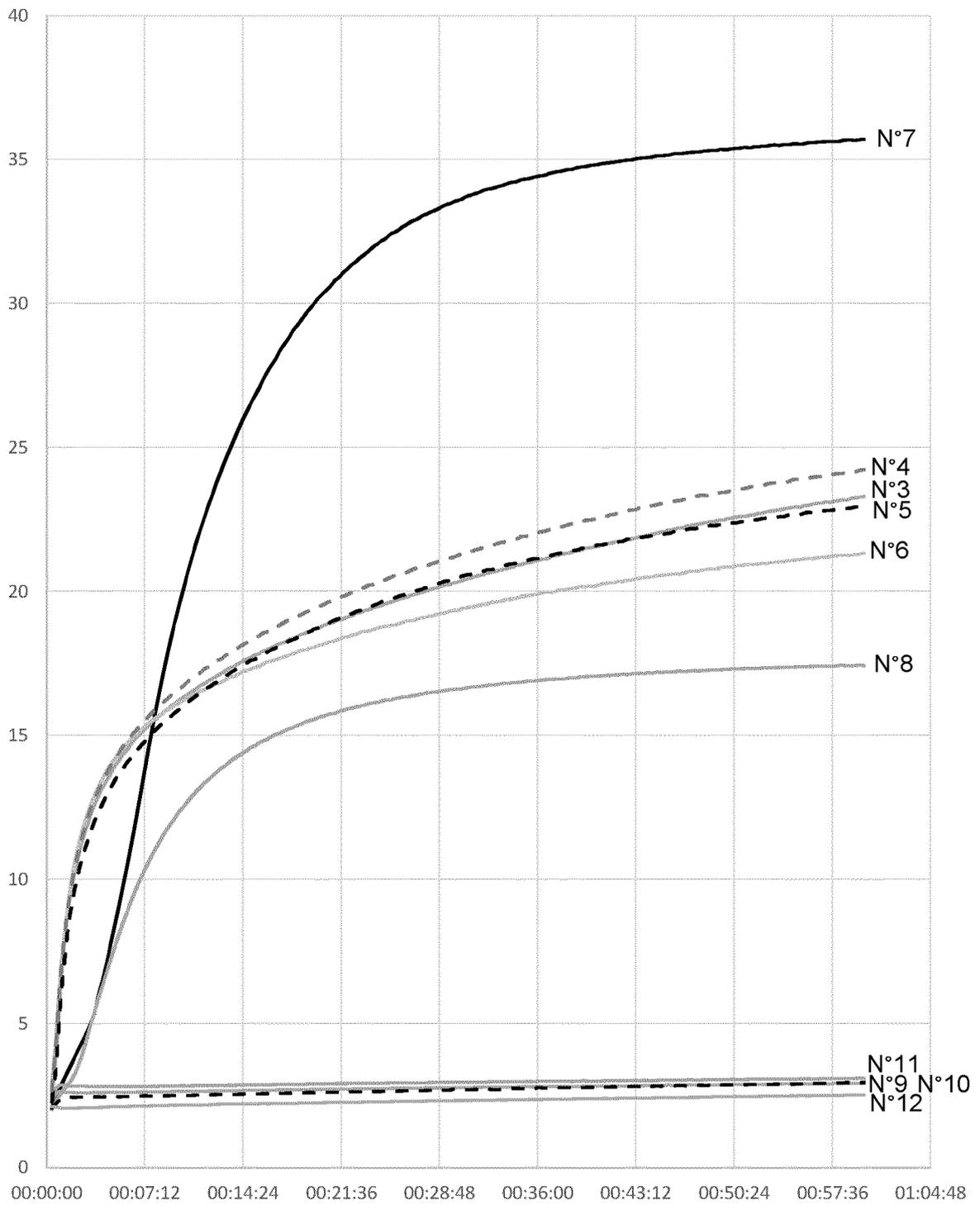


Fig. 3

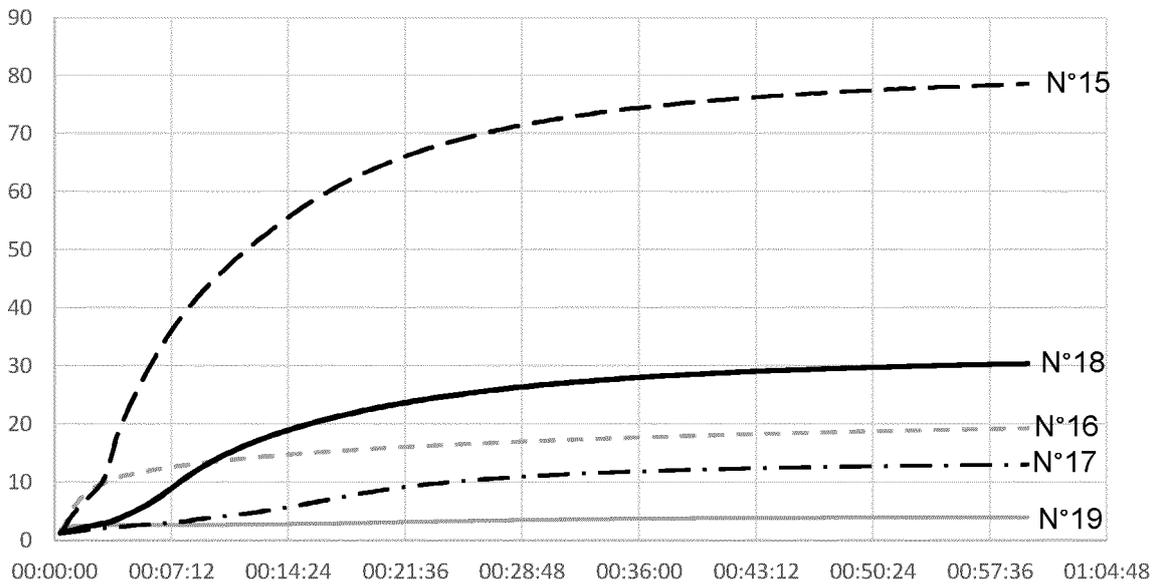


Fig. 4

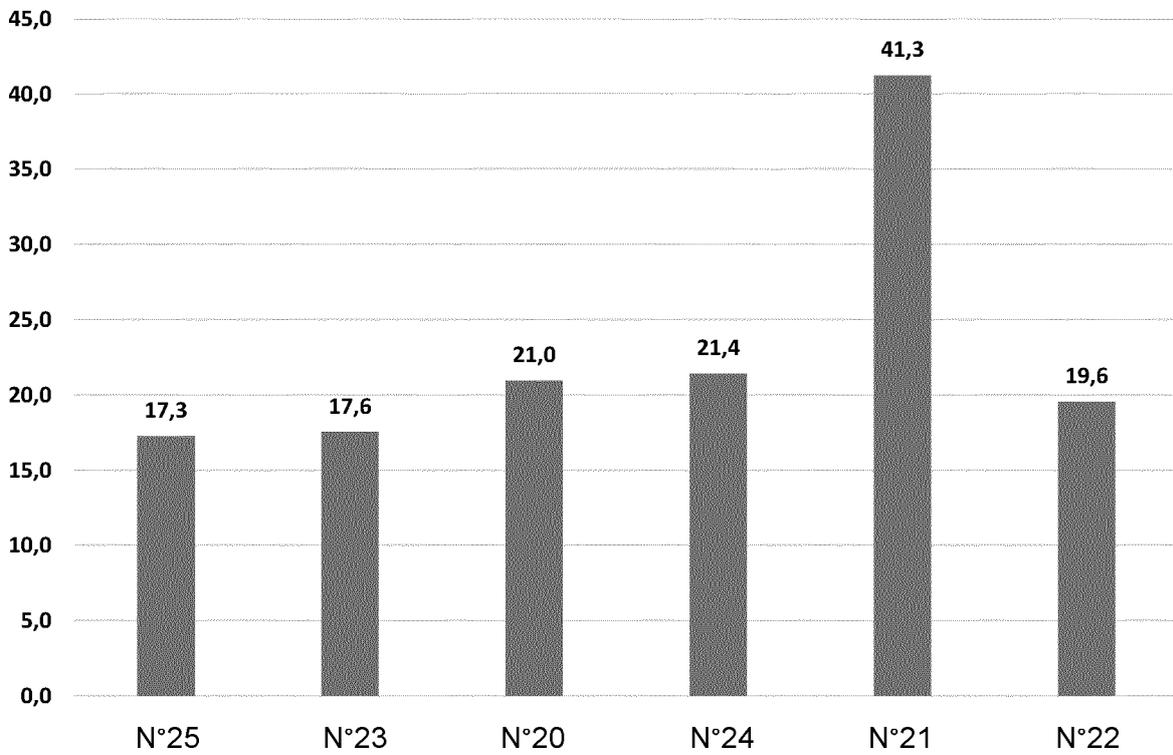


Fig. 5

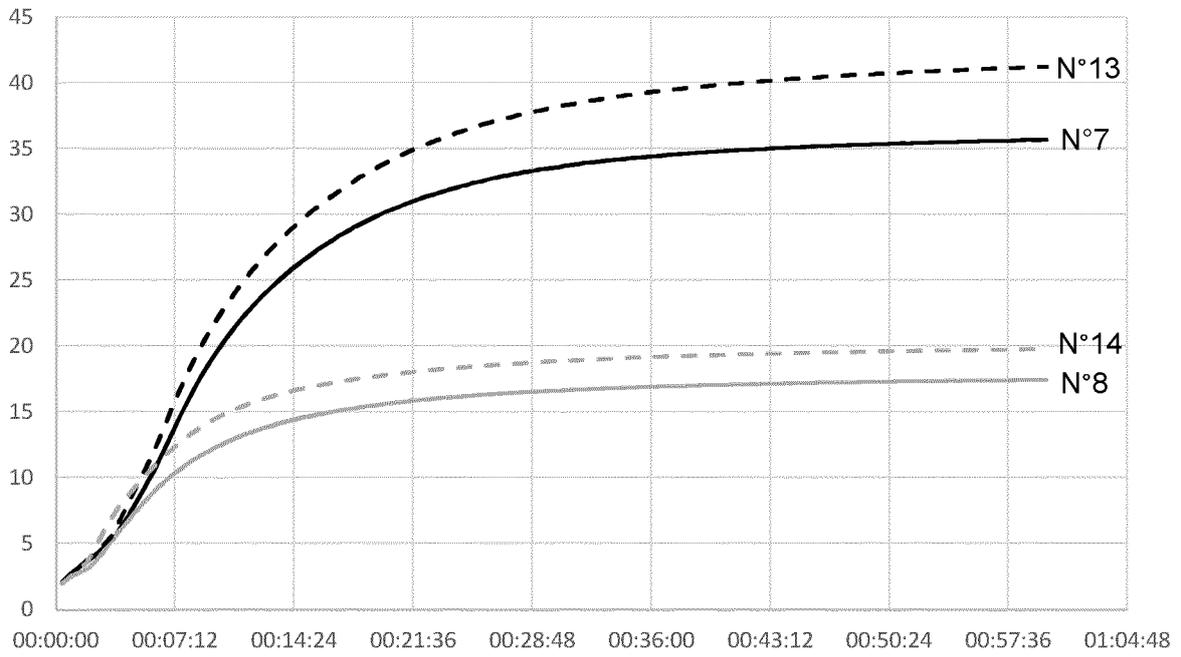


Fig. 6

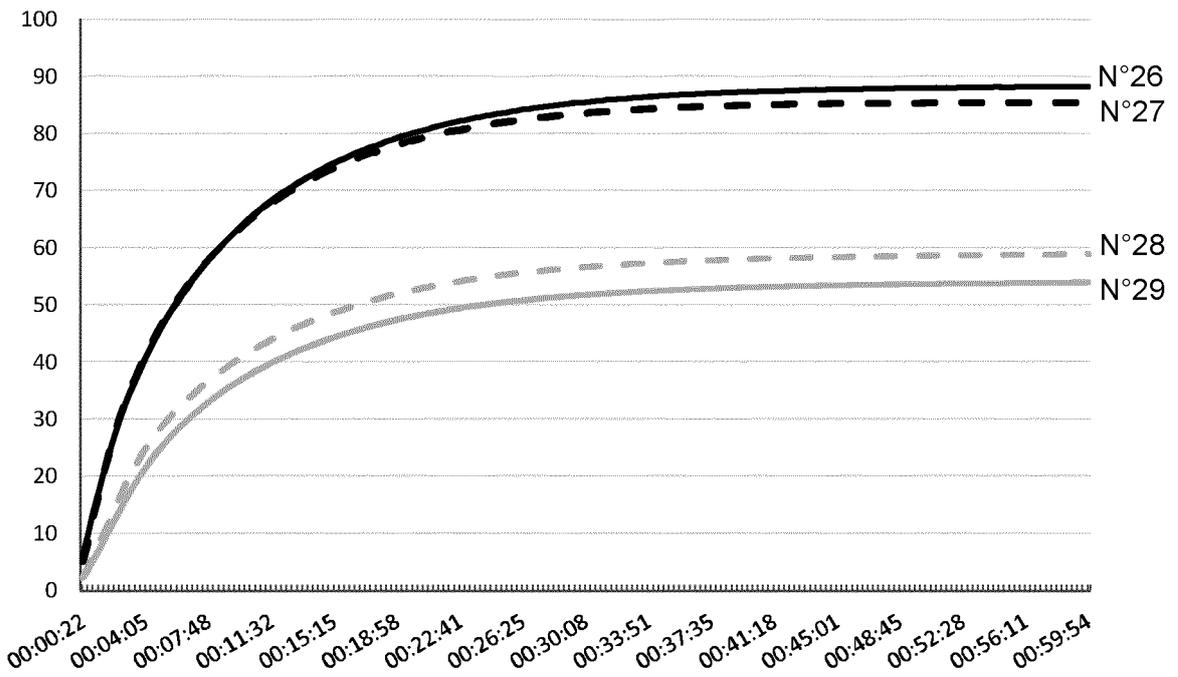


Fig. 7

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2017/203124 A1 (MICHELIN & CIE [FR]) 30 novembre 2017 (2017-11-30)

US 6 057 395 A (NISHIMURA KOICHI [JP]) 2 mai 2000 (2000-05-02)

DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MA, CONGYONG: "High anti-wear and ageing-resistant tire rubber material containing chlorohydrin rubber and preparation method thereof", XP002785915, extrait de STN Database accession no. 162:502292

-& CN 104 448 765 A (QIAOJIAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD., PEOP. REP. CHINA) 25 mars 2015 (2015-03-25)

DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, S; ONOI, SHUICHI: "Rubber compositions with improved vulcanization speed and wet-grip ability for tires", XP002785916, extrait de STN Database accession no. 145:420545

-& JP 2006 282851 A (YOKOHAMA RUBBER CO., LTD., JAPAN) 19 octobre 2006 (2006-10-19)

US 6 128 179 A (MOROKUMA MUNEHIRO [JP]) 3 octobre 2000 (2000-10-03)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT