

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 770 848**

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

②① N° d'enregistrement national : **97 14210**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 08 L 7/00, C 08 K 5/098, B 60 C 1/00

①②

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 10.11.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.05.99 Bulletin 99/19.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : MICHELIN ET CIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : MASSON FRANCOIS et RENAULT  
FRANCIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPORTANT COMME ACTIVATEUR D'OXYDATION UN SEL DE FER.

⑤⑦ La présente présente convention concerne une composition de caoutchouc destinée à piéger l'oxygène qui y pénètre caractérisée en ce qu'elle comporte comme activateur d'oxydation au moins un sel de fer (III), ce sel étant choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétionate de fer (III) et les sels de fer (III) d'acides gras ayant la formule

$Fe(C_nH_{2n}O_2)_3$  où n est compris entre 13 et 23.

L'invention est avantageusement mise en oeuvre dans une enveloppe de pneumatique et confère une résistance au roulement améliorée.

FR 2 770 848 - A1



La présente invention concerne les compositions de caoutchouc et en particulier les compositions de caoutchouc utilisées dans les enveloppes de pneumatiques.

Une des préoccupations principales des manufacturiers de pneumatiques est d'augmenter la durée de vie de ceux-ci. En particulier il importe d'améliorer l'endurance, vis-à-vis des processus oxydants, des compositions de caoutchouc, des renforts métalliques ou textiles et des interfaces entre ces mélanges et ces renforts.

Un procédé connu pour réduire ces phénomènes d'oxydation consiste à limiter la quantité d'oxygène qui arrive dans une zone de l'enveloppe particulièrement sensible à l'oxydation, en provenance de l'air de gonflage ou de l'air extérieur. C'est ainsi que l'on utilise depuis très longtemps une couche de caoutchouc butyl, imperméable à l'oxygène, contre la paroi interne des enveloppes. Malheureusement, l'imperméabilité du caoutchouc butyl n'est pas totale et le flux d'oxygène, même réduit, qui passe dans la masse de l'enveloppe produit à la longue les phénomènes d'oxydation que l'on voulait éviter.

D'autres matériaux encore plus étanches que le caoutchouc butyl ont été proposés dans ce but, comme décrit par exemple dans les documents US-A-5 236 030, US-A-4 874 670, US-A-5 036 113, EP-A-337 279, US-A-5 040 583 et US-A-5 156 921. Cependant ces matériaux sont coûteux et leur mise en oeuvre dans les enveloppes pose de multiples problèmes.

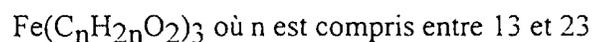
Un autre procédé pour éviter les problèmes d'oxydation consiste à piéger chimiquement l'oxygène par thermo-oxydation accélérée d'une composition de caoutchouc servant de tampon, disposée entre une source principale d'oxygène et la zone que l'on veut protéger contre les phénomènes d'oxydation. A titre d'exemple, une telle composition tampon peut être localisée entre la face interne de l'enveloppe, éventuellement revêtue de caoutchouc butyl, et la nappe carcasse pour diminuer la quantité d'oxygène qui arrive au contact de cette nappe en provenance de l'air de gonflage, en particulier dans les enveloppes destinées à être montées sur des véhicules poids lourds. Pour accélérer la fixation de l'oxygène, il est connu d'utiliser dans ces compositions tampon un sel métallique qui catalyse l'oxydation, en particulier un sel de cobalt. Ce sel a pour effet d'activer la décomposition homolytique des hydroperoxydes générés lors du vieillissement provoqué par les phénomènes d'oxydation précités. Ce sel est introduit de préférence dans une quantité de 0,2 à 0,3 partie en poids en équivalent cobalt pour 100 parties en poids de l'élastomère dans la composition tampon. On augmente ainsi de 50 à 100 % environ la quantité d'oxygène qui peut être piégée par cette composition tampon, par rapport à la même composition dépourvue de sel de cobalt. Malheureusement, l'expérience montre que cette amélioration du comportement vis-à-vis de l'oxydation s'accompagne d'une augmentation importante des pertes

hystérétiques de la composition tampon par suite de la quantité notable de sel de cobalt introduite. Cette augmentation des pertes hystérétiques conduit d'une part à un auto-échauffement de la composition, d'où une durée de vie diminuée, ce qui est en opposition avec le but recherché, et à une augmentation de la résistance au roulement, ce qui est également à éviter car le but des manufacturiers est de limiter autant que possible la résistance au roulement pour diminuer la consommation de carburant.

Pour ces raisons, l'utilisation de compositions tampons, aussi séduisante soit elle, n'a pas eu le développement que l'on attendait.

La demanderesse a trouvé de façon inattendue que les inconvénients précités pouvaient être fortement réduits en utilisant des sels de fer au lieu de sels de cobalt dans ces compositions tampons.

L'invention concerne donc une composition de caoutchouc destinée à piéger l'oxygène qui y pénètre, caractérisée en ce qu'elle comporte comme activateur d'oxydation au moins un sel de fer (III), ce sel étant choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et les sels de fer (III) d'acides gras ayant la formule



A titre de sels de fer (III) d'acides gras répondant à la formule, on peut citer les sels des acides gras : tridécanoïque, myristique, pentadécanoïque, palmitique, heptadécanoïque, stéarique, nonadécanoïque, eicosanoïque, heneicosanoïque, docosanoïque et tricosanoïque.

De préférence, le sel de fer (III) est l'acétylacétonate de fer (III) ou le stéarate de fer (III).

De préférence, la quantité du composé de fer (III) dans la composition va de 0,01 à 0,02 pce d'équivalent fer, l'abréviation "pce" signifiant partie en poids pour 100 parties en poids de l'élastomère ou de l'ensemble des élastomères présents dans la composition.

La composition conforme à l'invention est à base de caoutchouc naturel ou synthétique, ou d'un coupage de deux ou plusieurs de ces caoutchoucs. Des exemples de caoutchoucs synthétiques susceptibles d'être mis en oeuvre dans la composition conforme à l'invention sont les caoutchoucs diéniques tels que le polyisoprène, le polybutadiène, les caoutchoucs mono-oléfiniques tels que le polychloroprène, le polyisobutylène, les copolymères styrène-butadiène ou styrène-butadiène-isoprène, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène et les terpolymères

terpolymères éthylène-propylène-diène. Parmi les caoutchoucs synthétiques, les caoutchoucs diéniques sont préférés, en particulier tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinylaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de diènes conjugués, conviennent notamment le butadiène-1,3, le méthyl-2 butadiène-1,3, les 2,3-di(alcoyle en C1 à C5) butadiène-1,3 tels que par exemple le diméthyl-2,3, diéthyl-2,3 butadiène-1,3, méthyl-2 éthyl-3 butadiène-1,3, le méthyl-2 isopropyl-3 butadiène-1,3, le phényl butadiène-1,3, le pentadiène-1,3, l'hexadiène-2,4, etc.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent notamment le styrène, l'ortho, méta, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutyl styrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinyl benzène, le vinylnaphthalène, etc.

Les copolymères peuvent contenir par exemple entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinyle aromatiques.

Les polymères 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 ou randomisant employées. Les polymères peuvent être à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, etc. et préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel de caoutchoucs synthétiques diéniques conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4 % et 80 % et ceux ayant plus de 90 % de liaisons cis-1,4, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % en poids et plus particulièrement entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 30 % et 80 %, ceux ayant une teneur globale en composé aromatique comprise entre 5 % et 50 % et une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) comprise entre 0 °C et - 80 °C et particulièrement ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 25 % et 30 % en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 55 % et 65 %, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20 % et 25 % et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et - 30 °C.

Dans le cas de copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5 % et 50 % et plus particulièrement comprise entre 10 % et 40 %, une teneur en isoprène comprise entre 15 % et 60 % en poids et plus particulièrement comprise entre 20 % et 50 % en poids, une teneur en butadiène comprise entre 5 % et 50 % et plus particulièrement comprise entre 20 % et 40 % en poids, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4 % et 85 %, une teneur en unités trans-1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6 % et 80 %, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5 % et 70 % et une teneur en unités trans-1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10 % et 50 %.

Les caoutchoucs synthétiques peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Ces caoutchoucs peuvent être vulcanisés et/ou réticulés par tous les agents connus tels que le soufre, les peroxydes, les bismaléïmides, etc.

La composition conforme à l'invention comporte les charges et additifs habituels comme par exemple du noir de carbone, de la silice, de l'acide stéarique, des résines renforçantes, de l'acide silicique, de l'oxyde de zinc, des activateurs, des pigments, des accélérateurs ou des retardateurs de vulcanisation, des agents contre le vieillissement, des agents antiréversion, des agents antioxydants, des huiles ou divers agents de mise en oeuvre, des résines tackifiantes, des promoteurs d'adhésion sur métal, des cires anti-ozonantes, des agents de liaison et/ou de recouvrement de la silice, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées dans des applications très diverses, et pour de nombreux produits caoutchouteux notamment, par exemple dans les enveloppes de pneumatiques, comme compositions tampons entre une source d'oxygène, notamment l'air de gonflage ou l'air extérieur, et une zone à protéger dans l'enveloppe. A titre d'exemple, ces compositions peuvent être utilisées à l'intérieur de la gomme intérieure, entre la gomme intérieure et la nappe carcasse, entre la nappe carcasse et les nappes sommet, entre les nappes sommet et la bande de roulement, entre la nappe carcasse et le flanc, voire à l'extérieur du flanc.

L'utilisation du composé de fer conforme à l'invention est très différente des utilisations connues de composés de fer dans l'industrie des caoutchoucs, comme par exemple l'utilisation connue de sels oxydants pour favoriser la mastication des caoutchoucs (propriétés peptisantes) ou la

dévulcanisation pour recyclage, ces applications étant par exemple décrites dans les documents US-A-3 324 100, EP-A-157 079 et RU-A-2 014 339.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent.

Ces exemples sont soit des exemples conformes à l'invention, soit des exemples non conformes à l'invention utilisant des compositions sans composé métallique ou avec des sels de cobalt ou des composés de fer non compris dans le groupe sélectionné dans le cadre de l'invention.

L'efficacité pro-oxydante des composés de fer ou de cobalt est évaluée en faisant subir aux compositions un vieillissement thermo-oxydant. On mesure ensuite la prise d'oxygène par analyse élémentaire et on détermine l'évolution des propriétés mécaniques comme le module, la perte hystérétique et les propriétés de rupture.

Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes.

#### Vulcanisation

Sauf indication différente, tous les essais sont réalisés sur des échantillons vulcanisés par cuisson de 10 minutes à 150°C.

#### Vieillissement thermo-oxydant

On utilise une étuve ventilée aux températures de 65 °C et 85 °C. Ces températures sont considérées comme représentatives des régimes thermiques lors du fonctionnement d'enveloppes de pneumatiques.

#### Perte hystérétique

La mesure de perte hystérétique, ou hystérèse, (Ph) est une perte d'énergie à 60 °C par rebond à énergie imposée mesurée au sixième choc. La valeur, exprimée en %, est la différence entre l'énergie fournie et l'énergie restituée, rapportée à l'énergie fournie. La déformation pour les pertes mesurées est de 40 %.

### Essais de traction

On mesure les modules d'allongement à 10 % d'allongement (M10) et 100 % d'allongement (M100) conformément à la norme ISO 37.

### Indices de cassage Scott

On mesure également les contraintes à la rupture (Cr) en MPa et les allongements à la rupture (Ar) en %. Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température et d'hygrométrie selon la norme ISO 37.

### Les exemples

Dans les exemples qui suivent on utilise la composition de base suivante qui est réalisée comme connue en soi dans un mélangeur interne puis sur un mélangeur externe, tous les chiffres indiqués étant des parties en poids et étant précisé que le sel de fer (III) est introduit au mélangeur interne, par exemple un Banbury, en même temps que le noir, ZnO, l'acide stéarique et la 6PPD.

Caoutchouc naturel	100
Noir de carbone N326	47
Soufre	4,5
DCBS	0,8
ZnO	7,5
Acide stéarique	0,9
6PPD	1,5

DCBS : N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfénamide

6PPD : N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-paraphénylènediamine.

A partir de cette composition de base on prépare les compositions suivantes.

Compositions témoins :

- ◇ Composition T1 : composition de base sans dérivé métallique
- ◇ Composition T2 : composition de base comportant en outre 0,25 pce. en équivalent cobalt, de naphatéate de cobalt.
- ◇ Composition T3 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de fumarate de fer (III).
- ◇ Composition T4 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de gluconate de fer (III).
- ◇ Composition T5 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent fer, de citrate de fer (III).

Compositions conforme à l'invention :

- ◇ Composition I1 : composition de base comportant en outre 0,02 pce, en équivalent de fer, d'acétylatéonate ferrique
- ◇ Composition I2 : composition de base comportant en outre 0,01 pce, en équivalent fer, de stéarate ferrique.

### Exemple 1

On détermine avec ces compositions les modules d'allongement M10 et M100 ainsi que les pertes hystérétiques (ou hystérèse). Les résultats sont donnés dans le tableau 1 qui suit.

Tableau 1

	T1	T2	I1	I2
M10 (MPa)	5,1	6,0	5,0	4,9
M100 (MPa)	4,6	4,7	4,4	4,4
Ph (%)	16,5	20,0	16,0	17,0

Ce tableau montre que le sel de fer, dans les compositions conformes à l'invention, modifie moins les caractéristiques de la composition de base que ne le fait le composé de cobalt, et que la perte hystérétique est notablement plus élevée pour la composition témoin T2 comportant le composé de cobalt.

### Exemple 2

Cet exemple a pour but de montrer l'aptitude des compositions I1 et I2 conformes à l'invention à fixer de l'oxygène, après une durée de thermo-oxydation de 10 semaines à 65°C ou de 2 semaines à 85°C, en les comparant aux compositions témoins T1 et T2.

Les résultats de ces essais de thermo-oxydation figurent dans le tableau 2 suivant qui donne le % en poids d'oxygène fixé pour chaque température de thermo-oxydation.

Tableau 2

	T1	T2	I1	I2
A 65°C	0,75	1,3	1,6	1,1
A 85°C	1,25	2,05	2,2	1,9

Le tableau 2 montre que l'invention permet une fixation d'oxygène semblable à celle obtenue avec la composition connue au cobalt (T2), cette fixation étant notablement plus importante qu'avec la composition témoin dépourvue de composé de fer ou de cobalt (T1).

Des compositions de base comportant d'autres sels métalliques décrits comme pro-oxydants dans la littérature introduits en quantité telle que l'on est à isomole de métal par rapport à la composition témoin T2, tels que les sels de manganèse II ou III et notamment le carbonate, l'acétate, l'acétylacétonate de manganèse (II), l'acétylacétonate de manganèse (III), les sels de molybdène (IV) et notamment le sulfure et l'oxyde de molybdène (IV), les sels de cuivre (II) et notamment l'hydroxyde, le carbonate, le stéarate, l'acétate, l'acétyl acétonate de cuivre (II), les sels de chrome (III) et notamment l'acétylacétonate de chrome, conduisent à des résultats similaires à ceux obtenus avec la composition témoin T1 qui est dépourvue de sel métallique, c'est-à-dire des pourcentages en poids d'oxygène fixé allant de 1,0 à 1,3 à 85 °C et de 0,6 à 0,9 à 65 °C.

Exemple 3

Le but de cet exemple est d'étudier les modules et les propriétés à la rupture, ainsi que l'hystérèse de la composition I1 conforme à l'invention en la comparant à ceux de la composition témoin T2 comportant le composé de cobalt, après les traitements de thermo-oxydation précédemment décrits dans l'exemple 2. .

Les résultats sont donnés dans les tableaux 3 et 4 suivants qui montrent, pour chaque composition, l'évolution des valeurs des différents paramètres par rapport à celles de la même composition avant traitement thermo-oxydant. Le tableau 3 donne l'évolution pour le traitement à 65°C et le tableau 4 donne cette évolution pour le traitement à 85°C.

Tableau 3

	T2	I1
M10	+ 60 %	+ 50 %
M100	+ 100 %	+ 110 %
Ph	+ 7	+ 6
Ar	- 65 %	- 70 %
Cr	- 55 %	- 60 %

Tableau 4

	T2	I1
M10	+ 70 %	+ 95 %
M100	Valeurs non mesurables	
Ph	+ 10	+ 8
Ar	- 85 %	- 90 %
Cr	- 80 %	- 85 %

Ces tableaux montrent que l'évolution est en général du même ordre de grandeur pour la composition conforme à l'invention (I1) et pour la composition connue (T2) mais que la perte hystérétique de la composition (I1) est toujours améliorée par rapport à celle du témoin T2.

Exemple 4

Cet exemple est le même que l'exemple 3, à la différence que l'on utilise la composition de l'invention I2 au lieu de la composition I1. Les résultats sont donnés dans les tableaux 5 (traitement à 65°C) et 6 (traitement à 85°C).

Tableau 5

	T2	I2
M10	+ 50 %	+ 60 %
M100	+ 90 %	+ 100 %
Ph	+ 8	+ 5
Ar	- 70 %	- 60 %
Cr	- 60 %	- 40 %

Tableau 6

	T2	I2
M10	+ 65 %	+ 60 %
M100	Valeurs non mesurables	
Ph	+ 10	+ 7
Ar	- 85 %	- 85 %
Cr	- 80 %	- 80 %

Les conclusions que l'on peut tirer de cet exemple sont les mêmes que pour l'exemple 3.

Exemple 5

Le but de cet exemple est d'étudier la quantité d'oxygène fixé dans des compositions non conformes à l'invention contenant des composés du fer.

On effectue des essais de fixation d'oxygène dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2 sur les compositions témoins T1 à T5. Les résultats sont donnés dans le tableau 7 qui suit dont la présentation est analogue à celle du tableau 2.

Tableau 7

	T1	T2	T3	T4	T5
A 65 °C	0,7	1,3	0,8	0,8	0,8
A 85 °C	1,0	1,8	1,0	1,0	1,0

On constate donc que les compositions témoins T3 à T5, qui comportent des composés du fer non conformes à l'invention, ont une aptitude à fixer l'oxygène qui est inférieure à celle de la composition témoin T2 comportant un dérivé de cobalt et de même niveau que l'aptitude de la composition T1 sans sel métallique.

#### Exemple 6

Le but de cet exemple comparatif est de montrer l'intérêt d'utiliser la composition conforme à l'invention dans une enveloppe de pneumatique.

On réalise des enveloppes de pneumatiques pour véhicule poids lourd, de dimension 315/80 R 22,5, identiques, comportant, de façon connue, de l'intérieur vers l'extérieur :

- ◇ une couche de caoutchouc qui limite la cavité interne de l'enveloppe destinée à contenir l'air sous pression, cette couche étant peu perméable à l'air pour limiter la sortie d'air vers le reste de l'enveloppe, cette couche étant appelée "gomme intérieure" ;
- ◇ une composition tampon de caoutchouc destinée à piéger l'oxygène provenant de la cavité interne ;
- ◇ une nappe carcasse ;
- ◇ une armature de sommet ;
- ◇ une bande de roulement.

On utilise pour cette composition tampon la formulation de base des exemples précédents si ce n'est qu'on utilise du noir de carbone N772 à la place du noir N326. Elle est ensuite vulcanisée.

A partir de cette composition de base, on réalise les compositions suivantes :

- ◊ Composition témoin T6 : composition de base comportant en outre 0,25 pce, en équivalent cobalt, de naphténate de cobalt ;
- ◊ Composition conforme à l'invention I3 : composition de base comportant en outre 0.02 pce, en équivalent fer, d'acétylacétonate ferrique.

On vulcanise ces compositions comme connu en soi et on détermine les modules d'allongement M10, M100 et les pertes hystérétiques des 2 compositions.

Les résultats sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8

	T6	I3
M10 (MPa)	3,75	3,72
M100 (MPa)	3,60	3,74
Ph (%)	9,5	6,0

Comme indiqué précédemment, l'invention permet de diminuer notablement les pertes hystérétiques.

On réalise trois enveloppes témoins comportant la composition T6 et trois enveloppes conformes à l'invention comportant la composition I3 et on évalue la résistance au roulement de toutes ces enveloppes en les soumettant au test décrit dans la norme ISO 9948. Les résultats suivants (exprimés en kg/tonne) sont les moyennes des trois mesures pour chaque catégorie d'enveloppes :

<u>Enveloppes avec T6</u>	<u>Enveloppes avec I3</u>
5,15	5,07

On constate donc que la composition I3 conforme à l'invention permet de diminuer notablement la résistance au roulement des enveloppes.

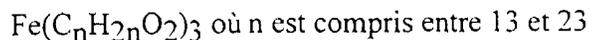
En résumé l'invention permet :

- ◇ de diminuer considérablement la teneur en métal dans la composition de caoutchouc, tout en conservant sensiblement les mêmes caractéristiques de fixation d'oxygène ;
- ◇ de diminuer notablement les pertes hystériques des compositions de caoutchouc se traduisant notamment par la diminution de la résistance au roulement des pneumatiques et une endurance améliorée.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples précédemment décrits.

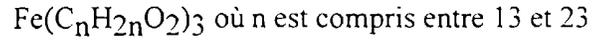
## REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc destinée à piéger l'oxygène qui y pénètre, caractérisée en ce qu'elle comporte comme activateur d'oxydation au moins un sel de fer (III), ce sel étant choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et les sels de fer (III) d'acides gras répondant à la formule :



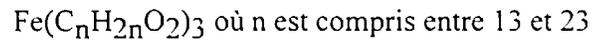
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de fer (III) est l'acétylacétonate de fer (III).
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le sel de fer est le stéarate de fer (III).
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la quantité du sel de fer (III) dans la composition va de 0,01 à 0,02 pce d'équivalent fer.
5. Enveloppe de pneumatique comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
6. Enveloppe de pneumatique selon la revendication 5, caractérisée en ce que la composition est utilisée comme composition tampon entre une source d'oxygène et une zone à protéger dans l'enveloppe.
7. Enveloppe de pneumatique selon la revendication 6 comportant une gomme intérieure, une nappe carcasse s'étendant de tringle à tringle, des nappes sommet, des flancs se terminant par des bourrelets comportant au moins une tringle et une bande de roulement, caractérisée en ce que la composition tampon est utilisée à au moins l'une quelconque des positions suivantes : radialement à l'intérieur de la gomme intérieure, entre la gomme intérieure et la nappe carcasse, entre la nappe carcasse et les nappes sommet, entre les nappes sommet et la bande de roulement, entre la nappe carcasse et les flancs, dans ou à l'extérieur des flancs ou dans ou à l'extérieur de la bande de roulement.

8. Utilisation dans la proportion d'au moins 0,01 pce d'équivalent fer, d'un sel de fer choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et les sels de fer (III) d'acides gras répondant à la formule :



en tant qu'activateur d'oxydation destiné à piéger l'oxygène qui pénètre dans une composition de caoutchouc.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le sel de fer est présent dans une proportion de 0,01 à 0,02 pce d'équivalent fer.
10. Procédé pour piéger l'oxygène qui pénètre dans une composition de caoutchouc, caractérisé en ce qu'on incorpore à ladite composition, par travail mécanique, un sel de fer (III) choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétonate de fer (III) et les sels de fer (III) d'acides gras répondant à la formule :



11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le sel de fer (III) est incorporé dans le ou les élastomère(s) constitutif(s) de la composition par travail mécanique en même temps que la charge renforçante.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

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

FA 550299  
FR 9714210

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 16 novembre 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 177749, SATORU H ET AL: "Effect of metal complexes on adhesion of rubber and brass" XP002065868 * abrégé * & NIPPON SETCHAKU KYOKAISHI, vol. 23, no. 7, 1987, pages 265-270, ---	1,2
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 8, 24 février 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 44700, XP002065869 * abrégé * & JP 04 900 430 B (SUMITOMO CHEM CO) 31 janvier 1974 ---	1,3
A	EP 0 507 207 A (GRACE W R & CO) 7 octobre 1992 * page 4, ligne 36; revendications 1,7,12 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08K B60C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 mai 1998		Van Humbeeck, F
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)