

PARIS 7 mai 1975  
PIBD 1976-163.III.47

D  
O  
S  
S 1976- II - n° 6  
I  
E  
R

- Brevet de procédé - nouveauté,  
antériorité de toutes pièces
- invention d'utilisation
- invention de sélection
- saisie contrefaçon - validité -  
acte de contrefaçon - élément matériel-expertise

#### G U I D E   D E   L E C T U R E

##### I - LES FAITS

- 9 janv. 1953 : UNIROYAL dépose la demande de brevet français 1.072.623 couvrant un "procédé de vulcanisation de caoutchouc butylique, notamment à base d'isoprène, au moyen d'un phénol di-alcool, dans une proportion déterminée et en présence de la proportion voulue de noir de carbone et les produits obtenus par ce procédé" (demande d'avis de nouveauté).
- 24 déc. 1953 : UNIROYAL dépose la demande de brevet français 1094097 couvrant un "procédé de vulcanisation de caoutchouc butylique au moyen d'un phénol di-alcool et du noir de carbone en présence d'un halogène de métal lourd et les produits obtenus par ce procédé" (demande d'avis de nouveauté).
- 8 mai 1968 : UNIROYAL fait procéder auprès de l'établissement de MICHELIN à JOUE-les-TOURS à une saisie contrefaçon (n° 1) de "bags" ou membranes de cuisson ou vulcanisation qui sont déposés au greffe du TGI Tours.
- : UNIROYAL assigne MICHELIN en contrefaçon devant le TGI Tours.
- 1 janv. 1969 : Entrée en application de l'art. 68 al 3 de la loi du 2 janv. 1968 réservant les litiges sur brevet à dix TGI (≠ Tours)
- : MICHELIN soulève l'exception d'incompétence de TGI Tours
- 5 mai 1970 : Le Président du TGI Tours autorise UNIROYAL à faire saisir au greffe les objets visés par la saisie contrefaçon du 8 mai 1968.

- 15 juin 1970 : Exécution de la saisie contrefaçon (n° 2)
- 1 juill. 1970 : UNIROYAL, assigne MICHELIN : - en contrefaçon devant TGI Paris  
                   < MICHELIN réplique : - en demandant :
  - . L'annulation de la saisie contrefaçon n° 1
  - . de la saisie contrefaçon n° 2
  - . l'annulation du brevet 1.072.623 comme couvrant une invention privée de nouveauté
  - . 1.094.097 comme couvrant une invention privée de nouveauté
- en soulevant le défaut de matérialité de l'acte de contrefaçon.
- 8 juill. 1970 : TGI Tours se déclare incompétent
- 20 avril 1972 : TGI Paris - rejette les demande en annulation :
  - . des saisies
  - . des brevets
 - ordonne une expertise sur la matérialité de la contrefaçon.
- : MICHELIN fait appel
- 7 Mai 1975 : La Cour d'appel de Paris confirme en toutes ses dispositions le jugement entrepris et élargit la mission de l'expert.

## II - LE DROIT

### \* TRAITEMENT DU PREMIER PROBLEME (validité des saisies contrefaçon )

- 1ère saisie contrefaçon (1968)  
 La Cour rejette les critiques formées contre elle pour intervention excessive de l'"homme de l'art", insuffisance de la description, discordance entre objet de l'ordonnance et objet de la saisie, majoration du nombre des objets saisis.
- 2ème saisie contrefaçon (1970)  
 Le problème majeur posé à la Cour concernait la validité de la deuxième saisie contrefaçon.

A - LE PROBLÈME1°) Prétentions des partiesa.- Le demandeur en annulation de la saisie contrefaçon n° 2 (MICHELIN)

prétendait que le breveté n'avait aucun droit acquis à utiliser dans une deuxième instance les informations provenant d'une saisie contrefaçon intervenue dans le cadre d'une première instance non clôturée au jour de la deuxième assignation.

b.- Le défendeur en annulation de la saisie contrefaçon (UNIROYAL)

prétendait que le breveté avait droit acquis à utiliser dans une deuxième instance (imposée par la modification des règles de compétence liée à la mise en oeuvre de l'article 68 al. 3 de la loi du 2.1.1968 (1) les informations provenant d'une saisie contrefaçon intervenues dans le cadre d'une première procédure non clôturée au jour de la deuxième assignation.

2°) Enoncé du problème

Un demandeur en contrefaçon a-t-il "droit acquis" à utiliser dans une deuxième instance les informations provenant d'une saisie contrefaçon pratiquée dans le cadre d'une première procédure non clôturée au jour de la deuxième assignation ?

B - LA SOLUTION1°) Enoncé de la solution

"Considérant que l'article 71 de la loi nouvelle de 1968 applicable à compter du 1.1.1965, à préciser que les brevets anciens restaient soumis à la loi ancienne mais que l'exercice des droits résultant des brevets anciens serait régi par la loi nouvelle, les droits acquis restant maintenus mais le demandeur en contrefaçon devant produire un avis de nouveauté (2). Considérant en conséquence, et contrairement à ce que soutient MICHELIN, que les dispositions de la loi nouvelle relatives à l'exercice des droits relatifs aux brevets anciens et réservant expressément les droits acquis n'ont pu retirer ceux que le demandeur avait acquis par une saisie régulièrement pratiquée, suivie d'une assignation régulière devant une juridiction compétente; que la seconde saisie réelle se référerait nécessairement à la description de la première saisie, dès lors qu'il s'agissait des mêmes objets".

- 
- (1) Un décret pris sur le rapport du garde des sceaux, ministre de la justice, détermine les tribunaux de grande instance appelés à connaître des actions civiles. Le nombre de ceux ci ne pourra être inférieur à dix.
- (2) Cependant, l'exercice des droits résultant de ces brevets sera régi par les dispositions de la présente loi, à compter du jour de son entrée en vigueur, sous réserve des droits acquis qui seront maintenus.

2°) Commentaire de la solution

La mise en oeuvre de la loi du 2.1.1968 et du décret du 3.XII.1968 n'a pas provoqué un transfert automatique de dossiers d'une première juridiction désormais incompétente à une deuxième juridiction désormais compétente et prolongé devant celle-ci l'instance engagée devant celle-là. Il y a eu clôture d'une première procédure et introduction d'une seconde.

Or, les instances en contrefaçon sont indépendantes et les effets probatoires d'une saisie intervenue dans le cadre d'une première procédure ne pourraient être maintenus dans le cadre d'une nouvelle procédure. La question se pose, alors, de savoir si cette règle de principes est affectée par la "réserve des droits acquis" mentionnée par l'article 71 al. 3 in fine. La Cour l'a admis. Pareille extension de la notion de droits acquis au bénéfice des dispositions de la loi ancienne (caractère contrefaisant d'une utilisation de bonne foi, par exemple) au bénéfice de dispositions de procédures caduques sera discutée.

\* TRAITEMENT DU DEUXIEME PROBLEME (nouveau de l'invention  
couverte par le brevet

1.072.623 portant sur "un procédé de vulcanisation du caoutchouc butyle, notamment à base d'isoprène, au moyen d'un phénol dialcool dans une proportion déterminée et en présence de la proportion voulue de noir de carbone, et les produits obtenus par ce procédé" (demande d'avis de nouveauté). La discussion porte sur la nouveauté du procédé.)

A - LE PROBLEME1°) Prétentions des partiesa.- Le demandeur en annulation (MICHELIN)

prétend qu'il y a "antériorité de toutes pièces" dans un certain nombre d'informations présentées par ses soins.

b.- Le défendeur en annulation (UNIROYAL)

prétend qu'il n'y a pas "antériorité de toutes pièces" dans un certain nombre d'informations présentées par les soins de MICHELIN.

2°) Enoncé du problème

Y-a-t-il antériorité de toutes pièces dans un certain nombre d'informations présentées par les soins de MICHELIN ?

B - LA SOLUTION1°) Enoncé de la solutiona.- Brevet BECKACITE

"Le brevet BECKACITE ne constitue pas une antériorité de toutes pièces puisqu'il ne se réfère pas au butyl qui n'était pas connu et que l'autre moyen, le phénol-di alcool, était connu par ailleurs".

b.- Certificat d'addition BECKACITE

"Considérant que ni le caoutchouc butylique ni d'autres caoutchoucs difficilement vulcanisables n'ont été indiqués ; qu'ainsi ni cette addition, ni le brevet n'antériorisent le brevet d'UNIROYAL".

c.- Brevet RUBBER STICHTING

"Considérant que ce brevet ne préconise pas l'emploi du caoutchouc butylique et que le résultat de l'utilisation de ce moyen aux éléments insaturés en petit nombre était si inattendu que les recherches pour vulcaniser un tel caoutchouc s'étaient orientées vers des agents rapides, ce que ne sont pas les phénol-di alcool ; qu'ainsi ce brevet ne constitue pas une antériorité de toutes pièces".

d.- Brevets FROLICH et CHAWFORD

"Considérant qu'UNIROYAL fait exactement observer qu'il ne s'agit pas d'antériorités de toutes pièces dès lors que l'agent de vulcanisation n'est pas un phénol-di alcool".

e.- Brevet MINNESOTA

"Considérant qu'UNIROYAL fait exactement observer que le procédé est défini comme visant l'obtention d'une masse sous-caoutchouteuse ; que cette masse sous-caoutchouteuse n'est pas complètement polymérisée et n'est pas du caoutchouc ; qu'on la soumet à un traitement à chaud en présence soit de soufre, soit d'un phénol-di alcool quelconque ; qu'on arrête le traitement de cette masse avant qu'elle ne perde son caractère et ses propriétés de collant de d'adhésivité ; qu'au contraire la vulcanisation d'un caoutchouc complètement polymérisé le transforme en une substance ayant une consistance déterminée et une élasticité certaine ; qu'ainsi les traitements et les produits obtenus sont différents ; qu'en conséquence le brevet MINNESOTA ne constitue pas une antériorité de toutes pièces du brevet d'UNIROYAL".

f.- Brevet JOHNSON

"Considérant que, dans cette traduction, figure sous le numéro un du résumé un texte précisant qu'il est revendiqué une matière adhésive obtenue, après une réaction terminée de façon à ce que le produit soit stabilisé dans un état mou, flexible et "sensiblement non fibreux" (page onze alinéa quatre), ce qui est le contraire du résultat recherché décrit et enseigné par le brevet d'UNIROYAL, qui n'est pas une substance adhésive, mais un caoutchouc vulcanisé au sens donné au mot et à l'opération de "vulcanisation", c'est-à-dire ayant une consistance déterminée, une résistance à la traction et un certain degré d'élasticité ; qu'en conséquence, le brevet JOHNSON ne constitue pas une antériorité de toutes pièces au brevet 1.072.623 même en limitant l'examen aux parties "présomées contrefaites" précisées dans la demande d'avis de nouveauté d'UNIROYAL ;

2°) Commentaire de la solution

La Cour de Paris a mené son étude de la nouveauté de l'invention UNIROYAL en la considérant comme une invention de groupement à laquelle devrait être appliquée l'exigence d'une antériorité de toutes pièces.

Peut être aurait-il mieux valu considérer que l'invention consistait dans l'utilisation faite pour la première fois de phénol di-alcool (moyen connu) à la vulcanisation (fonction connue) de caoutchouc butyle (moyen connu). Il aurait, alors, fallu rechercher si pareille utilisation d'un moyen connu réalisée pour la première fois devait être considérée comme non brevetable (et mériter la dénomination d'emploi nouveau) ou être considérée comme brevetable (et mériter la dénomination d'application nouvelle). La question se serait, alors posée du critère de distinction entre emploi nouveau et application nouvelle. Maître MATHELY le présente dans les termes suivants :

"Est-il nécessaire pour qu'il y ait application nouvelle brevetable que le moyen connu soit modifié dans sa fonction, c'est-à-dire procure un effet technique premier différent ? ou suffit-il que le moyen connu, tout en remplissant la même fonction, procure, dans la mise en oeuvre nouvelle qui en est faite, des effets secondaires différents ?" (Le Droit français des brevets d'invention, Libr. Gén. du Not., 1974, p. 100)

Maître MATHELY ajoute :

"La jurisprudence n'a jamais tranché ce point en termes explicites" (ibidem)

Il nous semble, cependant, que les tribunaux ont, au cours des dernières années, largement privilégié l'exigence de nouveauté de la fonction et, par conséquent, de l'effet technique premier (v. cf. J. SCHMIDT, l'invention protégée après la loi du 2 janvier 1968, Coll. CEIPI 1972, p. 87 s.)

#### \* TRAITEMENT DU TROISIEME PROBLEME (nouveauté de l'invention couverte par le brevet

1.094097 portant sur un procédé de vulcanisation du caoutchouc butylique au moyen d'un phénol dialcool et du noir de carbone, en présence d'un halogène de métal lourd, et les produits obtenus par ce procédé" (demande d'avis de nouveauté). La discussion porte, accessoirement, sur la suffisance de la description et, principalement, sur la nouveauté de l'invention brevetée.)

#### A - LE PROBLEME

##### 1°) Prétentions des parties

##### a.- Le demandeur en annulation (MICHELIN)

prétend qu'il y a "antériorité de toutes pièces" dans un certain nombre d'informations présentées par ses soins.

##### b.- Le défendeur en annulation (UNIROYAL)

prétend qu'il n'y a pas "antériorité de toutes pièces" dans un certain nombre d'informations présentées par les soins de MICHELIN.

##### 2°) Enoncé du problème

Y-a-t-il antériorité de toutes pièces dans un certain nombre d'informations présentées par les soins de MICHELIN ?

B - LA SOLUTION1°) Enoncé de la solution

Reprenant les documents cités, déjà, à l'encontre du premier brevet, l'arrêt constate que, ne divulguant pas l'invention de base, ils ne sauraient antérioriser l'invention perfectionnée :

"en conséquence, aucun de ces documents ne constitue une antériorité de toutes pièces au brevet 1 094 097 d'UNIROYAL."

2°) Commentaire de la solution

Ici encore, la Cour d'appel s'est attachée à la recherche d'une antériorité de toutes pièces qu'elle pouvait, bien difficilement, rencontrer.

Peut être aut--il été intéressant pour la Cour de rechercher si l'adjonction de certains halogénures de métaux lourds comme accélérateurs de vulcanisation constituait une invention de sélection. Certaines expressions de l'arrêt militaient en ce sens ("choix particulier de l'halogénure de zinc et de ses dérivés" ; le brevet RUBBER STICHTING "n'enseigne pas, comme le brevet UNIROYAL, que les bromures sont plutôt à écarter et que, même pour les chlorures, certains sont à préférer en raison de leur résultat particulier et nullement attendu"...). D'un point de vue strictement scientifique, on peut regretter que la Cour de Paris n'ait pas saisi cette occasion de se prononcer sur la brevetabilité des inventions de sélection sous le régime de 1844.

\* TRAITEMENT DU QUATRIEME PROBLEME (matérialité de l'acte de contrefaçon)

MICHELIN faisait valoir que n'était pas établie la matérialité de sa contrefaçon des brevets UNIROYAL et que la charge de pareille preuve incombait au demandeur en contrefaçon, la société UNIROYAL.

Ne se cantonnant pas dans une attitude de simple expectative, MICHELIN faisait, également, valoir qu'à l'époque de la saisie, la vulcanisation du butyl pouvait être obtenue par d'autres résines qu'une résine phénol di alcool. MICHELIN citait, notamment, les procédés couverts par les brevets SCHENECTADY et ALBERT. UNIROYAL affirmant la dépendance de ces brevets par rapport aux siens, l'arrêt élargit la mission de l'expert désigné aux fins d'établir la matérialité de la contrefaçon reprochée à MICHELIN à l'établissement de

"tous renseignements techniques sur la portée des éléments constitutifs et les réactions qu'ils entraînent lors de la mise en oeuvre des procédés décrits dans les brevets français SCHENECTADY 1 212 867 et ALBERT 1 427 780 en vue de permettre au tribunal de juger si ces procédés sont dans la dépendance des brevets d'UNIROYAL".

COUR D'APPEL DE PARIS

QUATRIEME CHAMBRE

Arrêt du 7 mai 1975

A l'audience du dix mars mil neuf cent soixante quinze de la Cour d'Appel de Paris, Quatrième chambre, composée de Monsieur Y. BERNARD, Président et de Messieurs BONNEFOUS et DUFOUR Conseillers, assistés de Maître ... Secrétaire-Greffier, en présence de Monsieur ... Avocat Général, a été appelée l'affaire n° L.6427 :

ENTRE : LA MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, société en commandite par actions, dont le siège est à Clermont-Ferrand (Puy de Dôme) agissant poursuites et diligences de son gérant domicilié audit siège.

Appelante au principal,  
Intimée incidemment,  
Représentée par Maître...., Avoué  
Assisté de Maître...., Avocat du barreau de Lyon.

ET : la société dite UNIROYAL  
constituée selon les lois de l'Etat de New-York ayant des centres d'affaires :  
Market Street Passaic Etat de New Jersey (U.S.A.) et 1230 avenue Of The Americas  
à New York (U.S.A.)

Intimée au principal,  
Appelante incidemment,  
Représentée par Maître..., Avoué,  
Assistée de Maître ...., Avocat.

A cette audience, tenue publiquement et à celles également publiques des onze et douze mars mil neuf cent soixante quinze où l'affaire a été renvoyée en continuation, ont été entendus les avoués et les avocats de la cause en leurs conclusions et plaidoiries, puis le Ministère Public en ses observations, l'affaire a été mise en délibéré et renvoyée pour arrêt.....

Après délibération par les mêmes magistrats, l'arrêt suivant a été rendu : -----

LA COUR,

Statuant sur l'appel de la MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, MICHELIN et Compagnie d'un jugement du tribunal de grande instance de Paris (troisième chambre) rendu le vingt avrilmil neuf cent soixante douze, qui, l'a dit mal fondée en ses divers moyens de forme, a déclaré la société

UNIROYAL recevable en son action, a déclaré valable les brevets d'invention français de celle-ci n° 1.072.623 et 1.094.097, a ordonné une expertise avant de prononcer sur la contrefaçon, et a sursis à statuer tant sur la désignation de l'expert que sur sa demande reconventionnelle de dommages-intérêts pour procédure abusive, -----

Considérant que ces deux brevets décrivent et couvrent un "caoutchouk synthétique vulcanisé", un sac de vulcanisation et un procédé de vulcanisation ; -----

Considérant qu'UNIROYAL a estimé que des membranes ou bags utilisés par MICHELIN en son atelier de vulcanisation de son usine de JOUE-lès-TOURS en étaient la contrefaçon ; -----

Considérant qu'elle en a fait saisir deux exemplaires de trois dimensions le huit mai mil neuf cent soixante huit et a assigné pour contrefaçon la MANUFACTURE FRANCAISE DE PNEUMATIQUES MICHELIN, MICHELIN et Compagnie, ci-après MICHELIN, devant le tribunal de grande instance de Tours, compétent en raison de la matière et du lieu ; -----

Considérant que le décret du cinq décembre mil neuf cent soixante huit, applicable à partir du premier janvier mil neuf cent soixante neuf, a limité à dix les tribunaux de grande instance compétents pour statuer sur les actions en contrefaçon de brevets ; -----

Considérant qu'en invoquant ce texte, MICHELIN a formé une exception d'incompétence du tribunal de grande instance de Tours à laquelle celui-ci a fait droit par jugement rendu le huit juillet mil neuf cent soixante dix ; ---

Considérant que, postérieurement à l'exception soulevée par MICHELIN et antérieurement au jugement statuant sur celle-ci, UNIROYAL, autorisée par ordonnance du Président du Tribunal de grande instance de Tours, a fait saisir, le vingt cinq juin mil neuf cent soixante dix, au greffe de cette juridiction les exemplaires en trois dimensions qui provenaient de la saisie du huit mai mil neuf cent soixante huit et y avaient été déposés ; -----

Considérant que, par exploits des premier et deux juillet mil neuf cent soixante dix, UNIROYAL a assigné MICHELIN devant le tribunal de grande instance de Paris, compétent tant en raison de la matière que du lieu, en application du nouveau texte ci-avant cité ; -----

Considérant qu'après avoir statué par un premier jugement, rendu le trente janvier mil neuf cent soixante et onze, sur une exception de caution judiciaire solvi soulevée par MICHELIN, le tribunal de grande instance de Paris a rendu la décision dont appel ; -----

Considérant que MICHELIN conclut à l'infirmité de celle-ci en toutes ses dispositions, invoque divers moyens de procédure et de fond et demande qu'il soit fait droit à sa demande reconventionnelle de dommages-intérêts ;

Considérant qu'UNIROYAL sollicite la confirmation du jugement en ce qu'il a validé ses deux brevets, demande qu'il soit jugé que MICHELIN a commis des actes de contrefaçon desdits brevets par fabrication et usage industriel, qu'un expert-comptable soit désigné, que MICHELIN soit condamnée à lui payer une provision, que les condamnations de MICHELIN portent sur toutes ses fabrications jusqu'à la date d'expiration des brevets en cause, que soit ordonnée la publication de l'arrêt à intervenir dans dix journaux ou périodiques de son choix, et aux frais de MICHELIN ; -----

Sur les moyens de forme : -----

Considérant que MICHELIN reprend les moyens de forme déjà soumis au tribunal et rejetés par celui-ci ; qu'elle demande à la Cour ; -----

- de dire nulle la saisie du huit mai mil neuf cent soixante huit et d'ordonner que lui soient restituées les membranes de cuisson "indûment saisies", notamment les trois membranes en la possession d'UNIROYAL ;

- de dire nulles l'ordonnance du cinq mai mil neuf cent soixante dix et la saisie du vingt cinq juin mil neuf cent soixante dix et d'ordonner que lui soient restituées les membranes saisies qui ont été déposées au greffe du tribunal de Tours ; -----

Considérant, en premier lieu, que l'appelante prétend que la description faite dans le procès-verbal de saisie de mil neuf cent soixante huit l'a été par l'homme de l'art qui assistait l'huissier et non par celui-ci ; ----

-qu'en outre, cette description ne contient aucune indication en rapport avec les caractéristiques des brevets invoqués ; -----

Mais considérant que la loi prévoit la possibilité d'autoriser le demandeur à la saisie de faire assister l'huissier par un homme de l'art au courant de la technique et capable de discerner les objets susceptibles de constituer une contrefaçon des brevets en cause ; -----

- Qu'il est normal que l'huissier adopte les termes utilisés par celui-ci et consigne les caractéristiques qu'il lui a indiquées ; -----

- Qu'enfin il est inopérant qu'un terme, plutôt qu'un autre, "bag<sup>st</sup> de cuisson, tonneau ventru, membrane ait été employé, dès lors qu'il ne peut y avoir de doute sur l'objet saisi : un vulcanisat obtenu par un procédé susceptible de constituer une contrefaçon du procédé du saisissant et du produit fabriqué par ce procédé ; qu'en outre, les objets à saisir et saisis ont été identifiés par l'indication de leurs structure, fonction et usage ; -----

Considérant qu'à tort MICHELIN reproche à UNIROYAL d'avoir fait saisir réellement en deux exemplaires, trois dimensions de bords de cuisson, et ce, affirme-t-elle, en contradiction avec les termes de l'ordonnance autorisant la saisie ; -----

Mais considérant que l'ordonnance autorisait la saisie réelle, en deux exemplaires, "des objets argués de contrefaçon" ; que le tribunal a exactement dit que l'huissier, ni même l'homme de l'art qui l'assistait, n'étaient en mesure au moment où ils opéraient d'apprécier, si les vulcanisats étaient les mêmes, dès lors que leurs dimensions étaient différentes ; -----

Considérant, en second lieu, que MICHELIN prétend que l'ordonnance autorisant la seconde saisie, celle-ci et l'assignation des premier et deux juillet mil neuf cent soixante dix à comparaître devant le tribunal de grande instance de Paris sont nulles ; -----

Mais considérant que l'appelante admet elle-même qu'UNIROYAL a assigné dans les délais et en conformité des prescriptions de la loi de mil huit cent quarante quatre sur les brevets d'invention, texte applicable à l'époque ;-

Considérant que l'article soixante et onze de la loi nouvelle de mil neuf cent soixante huit, applicable à compter du premier janvier mil neuf cent soixante neuf, a précisé que les brevets anciens restaient soumis à la loi ancienne, mais que l'exercice des droits résultant des brevets anciens serait régi par la loi nouvelle, les droits acquis restant maintenus, mais le demandeur en contrefaçon devant produire un avis de nouveauté ; -----

Considérant en conséquence, et contrairement à ce que soutient MICHELIN, que les dispositions de la loi nouvelle relatives à l'exercice des droits relatifs aux brevets anciens et réservant expressément les droits acquis, n'ont pu retirer ceux que le demandeur avait acquis par une saisie régulièrement pratiquée, suivie d'une assignation régulière devant une juridiction compétente ; que la seconde saisie réelle se référerait nécessairement à la description de la première saisie, dès lors qu'il s'agissait des mêmes objets ; -----

Considérant, au surplus, que l'assignation devant le tribunal de grande instance de Paris a été précédée d'une ordonnance autorisant la saisie au greffe du tribunal de Tours et suivie d'une assignation conformes aux prescriptions tant de la loi de mil neuf cent soixante huit que du décret du cinq décembre mil neuf cent soixante huit déterminant les juridictions compétentes et du décret du quinze février mil neuf cent soixante neuf relatif à la procédure de saisie contrefaçon ; -----

D'où il suit que MICHELIN n'est pas fondé de ce chef ; -----

Sur le brevet n° 1.072.623 : -----

Considérant que, sous priorité américaine du douze janvier mil neuf cent cinquante deux, le brevet français n° 1.072.623 a été demandé le neuf janvier mil neuf cent cinquante trois au nom de la société UNITED STATES RUBBER, ancienne dénomination d'UNIROYAL ; qu'il a pour titre : "Caoutchouc synthétique vulcanisé" ; -----

Considérant que, suivant la demande d'avis de nouveauté d'UNIROYAL les parties de son brevet présumées contrefaites sont : "Un procédé de vulcanisation du caoutchouc butylique, notamment à base d'isoprène, au moyen d'un phénol di-alcool, dans une proportion déterminée, et en présence de la proportion voulue de noir de carbone ; et les produits obtenus par ce procédé" ; -----

Considérant que, selon UNIROYAL, l'invention décrite dans son brevet est une combinaison des trois moyens suivants : -----

- 1.- un copolymère d'isobutylène avec 0, 5 à 5 % d'isoprène en poids, qui est connu ; -----
- 2.- un phénol-di-alcool connu de formule générale 2, 6-diméthyl-4 R phénol dans une proportion de 4 à 15 parties de caoutchouc en vue de vulcaniser le caoutchouc choisi, indiqué sous le numéro un ; -----
- 3.- noir de carbone dans une proportion, en poids, de 50 à 70 parties pour cent de caoutchouc ; -----

Considérant qu'il est ajouté par UNIROYAL que la combinaison de ce caoutchouc et de l'agent vulcanisant dans les proportions employées, procure des résultats industriels inattendus et surprenants par leur intensité et leur importance pratique ; -----

- Qu'ils sont inattendus en ce que les phénols-di-alcools étant des résines thermo-durcissables impropres à la vulcanisation, l'emploi du caoutchouc butylique, qui est un phénol-di-alcool plus saturé que les autres, n'aurait pas dû aboutir à la vulcanisation ; -----

- Qu'ils sont surprenants en ce que les propriétés du caoutchouc vulcanisé obtenu s'améliorent en vieillissant et ont une durée au moins cinq fois plus longue ; -----

Sur les antériorités : -----

Considérant qu'en ses dernières conclusions, l'appelante demande qu'il soit jugé que les caractéristiques du brevet 1.072.623, telles qu'elles sont définies par UNIROYAL dans la demande d'avis de nouveauté, sont antérieures par plusieurs brevets ; -----

- Qu'en conséquence, le brevet 1.072.623 est nul pour défaut de nouveauté en ce qu'il porte sur un procédé de vulcanisation du caoutchouc butyl au moyen d'un phénol di-alcool et sur les vulcanisats obtenus par ce procédé ; -----

Considérant que le brevet français BECKACITE 804.552 a été demandé le trois avril mil neuf cent trente six, sous priorité allemande du trois avril mil neuf cent trente cinq, pour un procédé de fabrication de matières semblables au caoutchouc et produits obtenus ; -----

Considérant que l'appelante expose que ce titre enseigne la vulcanisation de caoutchouc naturel et de caoutchoucs synthétiques, à l'aide de produits de condensation d'un phénol substitué, par un reste d'hydrocarbures avec du formaldéhyde ; que ces produits de condensation sont des phénols-dialcools ; -----

Considérant que tout en reconnaissant que ce brevet n'enseigne pas la possibilité de vulcaniser du caoutchouc butyl à l'aide de phénols-dialcools, le caoutchouc butyl n'étant pas connu à l'époque, MICHELIN soutient qu'il était évident pour l'homme de métier de pouvoir vulcaniser de la manière décrite au brevet BECKACITE le caoutchouc butyl, dès lors que celui-ci, comme le caoutchouc naturel, contient des doubles liaisons qui permettent la vulcanisation, en présence d'un phénol-dialcool également connu par ailleurs ; -----

- Qu'il en conclut qu'à tort le tribunal a écarté ce brevet parce qu'il ne prévoit pas l'application des phénols-dialcools au caoutchouc butyl et a estimé que cette application était nouvelle parce qu'inattendue ; --

Considérant, au contraire, qu'à s'en tenir aux indications données par l'appelante, le brevet BECKACITE ne constitue pas une antériorité de toutes pièces puisqu'il ne se réfère pas au butyl qui n'était pas connu et que l'autre moyen, le phénol-dialcool, était connu "par ailleurs" ; -----

Considérant au surplus que la notion "d'évidence" ne saurait intervenir dans le présent litige soumis à la loi ancienne demil neuf cent quarante quatre ; -----

Considérant enfin que les phénols-dialcools ne sont pas des agents de vulcanisation rapide, alors que les caoutchoucs butyliques sont difficilement vulcanisables ; -----

Considérant que MICHELIN mentionne aussi comme antériorité l'addition BECKACITE 48.977 au brevet 804.552, ci-avant invoqué, qui a été demandé le quinze novembre mil neuf cent trente sept, sous priorité autrichienne du dix neuf novembre mil neuf cent trente six ; -----

Considérant que, selon l'appelante, cette addition enseigne que le procédé décrit dans le brevet BECKACITE 804.552 s'applique aussi au caoutchouc artificiel comme les espèces connues "BUNA" ; -----

Mais considérant que ni le caoutchouc butylique, ni d'autres caoutchoucs difficilement vulcanisables n'ont été indiqués ; qu'ainsi ni cette addition, ni le brevet n'antériorisent le brevet d'UNIROYAL ; -----

Considérant que, comme antériorité, il est versé le brevet français RUBBER STICHTING 882.271, demandé le vingt deux mai mil neuf cent quarante deux, sous priorité néerlandaise du quatre juillet mil neuf cent quarante et un ayant pour titre : "perfectionnements apportés aux procédés de vulcanisation" ;

Considérant que MICHELIN reconnaît que ce brevet ne fait pas référence au caoutchouc butyl, mais indique qu'il était "évident" que sa vulcanisation à l'aide de phénols-dialcools pouvait être obtenue dès lors que la vulcanisation d'autres caoutchoucs à l'aide des mêmes phénols di-alcools était connue ; qu'il s'ensuivait que la vulcanisation du caoutchouc butyl par les mêmes phénols devait se produire de la même façon et aboutir aux mêmes résultats ; qu'ainsi il s'agit d'un simple emploi nouveau ; qu'à tort le tribunal a admis une application nouvelle en retenant les indications du brevet UNIROYAL qui ne reposent que sur des affirmations ; -----

Mais considérant au contraire que ce brevet ne préconise pas l'emploi du caoutchouc butylique et que le résultat de l'utilisation de ce moyen aux éléments insaturés en petit nombre était si inattendu, que les recherches pour vulcaniser un tel caoutchouc s'étaient orientées vers des agents rapides, ce que ne sont pas les phénols-dialcools ; qu'ainsi ce brevet ne constitue pas une antériorité de toutes pièces ; -----

Considérant que, selon MICHELIN, les brevets américains FROLICH 2.305.412 et CHAWFORD 2.519.231, dont les dates de publication n'ont pas été précisées mais qui ont été délivrés, le premier, le quinze décembre mil neuf

cent quarante deux et, le second, le quinze aout mil neuf cent cinquante, constitueraient aussi des antériorités, au motif que ces deux titres envisagent la vulcanisation de caoutchouc butyl ; -----

Mais considérant qu'UNIROYAL fait exactement observer qu'il ne s'agit pas d'antériorités de toutes pièces dès lors que l'agent de vulcanisation n'est pas un phénol-dialcool ; que, d'ailleurs, MICHELIN indique explicitement que cet agent était connu par d'autres brevets antérieurs ; qu'il s'ensuit que ces deux titres ne sont pas non plus des antériorités ; -----

Considérant que MICHELIN oppose au titre d'UNIROYAL le brevet français MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING 953.239, demandé le dix neuf septembre mil neuf cent quarante sept, sous priorité américaine du sept octobre mil neuf cent quarante six, pour des : "perfectionnements apportés ou relatifs à un procédé de fabrication d'un adhésif adhérent par pression ayant une bonne cohésion et une adhésivité "stable, et adhésif adhérent obtenu par ce procédé" ; ---

Considérant que l'appelante écrit que ce brevet divulgue la vulcanisation de caoutchouc butyl au moyen de phénols-dialcools dans des proportions, à une température et pendant une durée identiques à celles du brevet UNIROYAL ; -----

- Que, contrairement à ce qu'a jugé le tribunal, le fait d'indiquer que des copolymères caoutchouteux du genre butadiène peuvent être vulcanisés par une résine phénol-dialcool, suffisait pour permettre à l'homme de l'art d'utiliser cette réaction avec le caoutchouc butyl, qui est un copolymère caoutchouteux du genre butadiène, contenant des doubles liaisons insaturés ; -----

Mais considérant qu'UNIROYAL fait exactement observer que le procédé est défini comme visant l'obtention d'une masse "sous-caoutchouteuse" (page un, lignes vingt à trente quatre) ; -----

- Que cette masse sous-caoutchouteuse n'est pas complètement polymérisée et n'est pas du caoutchouc ; -----

-Qu'on la soumet à un traitement à chaud en présence soit de soufre, soit d'un phénol-dialcool quelconque ; -----

- Qu'on arrête le traitement de cette masse avant qu'elle ne perde son caractère et ses propriétés de collant de d'adhésivité ; -----

-Qu'au contraire la vulcanisation d'un caoutchouc complètement polymérisé le transforme en une substance ayant une consistance déterminée et une élasticité certaine ; -----

- Qu'ainsi les traitements et les produits obtenus sont différents ; -----

- Qu'en conséquence le brevet MINNESOTA ne constitue par une antériorité de toutes pièces du brevet d'UNIROYAL ; -----

Considérant que le brevet britannique JOHNSON 649.975 publié le sept février mil neuf cent cinquante et un, pour des "perfectionnement à ou se rapportant à des "matières adhésives" est aussi présenté comme une antériorité au titre d'UNIROYAL 1.072.623 ; -----

Considérant que MICHELIN retient de ce brevet qu'il décrit la réaction des divers caoutchoucs, dont notamment un caoutchouc butyl, avec un phénol-dialcool et observe que, pour tout homme de métier, il apparaît qu'en réagissant avec le caoutchouc, le phénol-dialcool le vulcanise ; -----

- Qu'elle en déduit que le brevet JOHNSON constitue une antériorité de toutes pièces et fait grief au premier juge de l'avoir écarté, après avoir dit que JOHNSON d'une part avait pris pour synonyme les mots "caoutchouc vulcanisable" et "caoutchouc soluble dans "le benzène" ; d'autre part, n'avait pas décrit, ainsi la transformation irréversible du caoutchouc en un corps élastique non plastique ; -----

Considérant, d'abord, que l'appelante se fonde sur le fait que le texte du brevet JOHNSON comporte, selon elle la particule "et" entre les mots "vulcanisable" et "soluble" dans le benzène" (conclusions du vingt cinq septembre mil neuf cent soixante treize, page quinze, alinéa trois) ; -----

Mais considérant que cette assertion manque en fait ; qu'en effet la traduction en langue française de ce brevet anglais, versée contradictoirement aux débats par les parties et apparue au dossier de MICHELIN, ne comporte pas la particule "et" (page quatre, alinéa premier) ; -----

- que MICHELIN ne verse aux débats aucun élément de preuve en vue d'établir qu'un mot signifiant "et" en français, figurait dans le texte en langue étrangère et a été omis dans la traduction communiquée à la Cour par elle même ; -----

Considérant, ensuite, que, dans cette traduction, figure sous le numéro un du résumé un texte précisant qu'il est revendiqué une matière adhésive obtenue, après une réaction terminée de façon à ce que le produit soit stabilisé" dans un état mou, flexible et "sensiblement non fibreux" (page onze alinéa quatre), ce qui est le contraire du résultat recherché décrit et enseigné par le brevet d'UNIROYAL, qui n'est pas une substance adhésive, mais un caoutchouc vulcanisé au sens donné au mot et à l'opération de "vulcanisation", c'est-à-dire ayant une consistance déterminée, une résistance à la traction et un certain degré d'élasticité ; -----

- Qu'en conséquence, le brevet JOHNSON ne constitue pas une antériorité de toutes pièces au brevet 1.072.623 même en limitant l'examen aux parties "présumées contrefaites" précisées dans la demande d'avis de nouveauté d'UNIROYAL ; -----

Considérant que, si pour critiquer la décision du tribunal MICHELIN écrit en ses conclusions du onze juillet mil neuf cent soixante douze que la vulcanisation du caoutchouc en général par un phénol-dialcool était bien connue par de multiples publications antérieures, et en ses dernières écritures fait état d'un article de WILDSCHUT et de notices, en revanche l'appelante ne démontre pas que ces documents constituent une antériorité de toutes pièces, ni surtout que le tribunal, en des motifs que la Cour adopte, en ait dénaturé le sens et la portée, par les extraits qu'il en a donnés ; -----

Considérant encore qu'à tort MICHELIN fait grief au premier juge d'avoir cité la décision du tribunal fédéral allemand du trois mars mil neuf cent soixante dix relative au brevet allemand correspondant au brevet 1.072.623, alors qu'il l'a mentionnée comme un simple élément de fait et en pleine connaissance de ce que cette décision d'une juridiction étrangère, rendue sur un titre étranger, au vu d'une législation différent ne s'imposait pas au juge français ; -----

Considérant en conséquence que le brevet d'UNIROYAL n'est pas antérieurisé par les documents invoqués par MICHELIN ; -----

Sur le brevet n° 1.094.097 ; -----

Considérant que, sous priorité américaine du deux janvier mil neuf cent cinquante trois, le brevet français 1.094.097 a été demandé le vingt quatre décembre mil neuf cent cinquante trois au nom de la société UNITED STATES RUBBER, ancienne dénomination d'UNIROYAL ; -----

- Qu'il a pour titre : "procédé de modification chimique du caoutchouc butyle et produit obtenu" ; -----

Considérant que, suivant la demande d'avis de nouveauté d'UNIROYAL, les parties de son brevet présumées contrefaites sont : "un procédé de vulcanisation du caoutchouc butylique au moyen d'un phénol dialcool et du noir de carbone, en présence d'un halogénure de métal lourd, et les produits obtenus par ce procédé" ; -----

Considérant que, selon UNIROYAL, l'invention décrite est un perfectionnement à son précédent brevet et porte sur l'emploi, comme accélérateur de la vulcanisation, d'un halogénure d'un métal lourd, par exemple un chlorure d'étain ou de zinc, ce chlorure, en faible quantité, étant ajouté simultanément avec l'agent vulcanisant qu'est le phénol-dialcool ; -----

- Que le résultat obtenu est inattendu en ce qu'il permet de diminuer la quantité de phénol-dialcool, qui est un produit coûteux, tout en procurant une meilleure qualité ainsi qu'une réduction de la durée de l'opération de vulcanisation, et permettant la réalisation de celle-ci à une température plus basse, faits importants sur le plan industriel ; -----

Considérant que MICHELIN, après avoir affirmé que les passages du brevet visés dans la demande d'avis de nouveauté n'indiquant aucun halogénure particulier, fait observer que cet halogénure n'est pas formé *in situ* mais ajouté, ainsi qu'UNIROYAL le précise ; -----

Considérant que l'appelante demande en ses conclusions qu'il soit dit que les caractéristiques du brevet 1.094.097, telles que revendiquées par UNIROYAL sont antérieures par divers brevets quant à l'emploi d'halogénures métalliques, notamment de zinc, comme accélérateur ; -----

- Qu'il soit dit en conséquence que ce brevet tel que caractérisé est nul pour défaut de nouveauté ; -----

Considérant, d'abord, que l'affirmation de MICHELIN manque en fait ; qu'en effet les passages du texte du brevet visés dans la demande d'avis de nouveauté enseignent, à la page deux, colonne de droite, avant dernier alinéa,

que "les exemples d'accélérateurs à base d'halogénures métalliques suivant l'invention sont les halogénures connus stables en milieu acide comme le chlorure d'étain, le chlorure de zinc, le chlorure de fer..." ; -----

- à la page trois, colonne de gauche, lignes seize, dix sept, dix huit, vingt et un, vingt deux et vingt trois : "parmi les chlorures des métaux lourds, on donne particulièrement la préférence à ceux d'étain de fer et de zinc... ils sont même efficaces si l'halogénure est partiellement hydrolysé, ou n'est qu'un halogénure partiel, comme l'oxychlorure de zinc" ; -----

Considérant aussi qu'il appert de ce passage que le brevet indique clairement pour quelle raison, parmi les halogénures, la préférence est donnée aux chlorures et parmi ceux-ci à certains chlorures dont, en particulier, celui de zinc et l'oxychlorure de zinc ; -----

Considérant, en conséquence, que MICHELIN a écrit inexactement en ses conclusions que le passage cité ne préconise aucun halogénure particulier ; -

Considérant, ensuite, que MICHELIN oppose divers titres à l'emploi d'halogénures métalliques, notamment de zinc, comme accélérateur ; -----

Sur les antériorités ; -----

Considérant que, selon MICHELIN, le brevet JOHNSON 649.975 précité, indiquait déjà comme accélérateur "les oxydes de zinc et les autres dérivés du zinc", les halogénures de zinc étant connus comme dérivés du zinc ; -----

Considérant que l'appelante ajoute que le certificat d'addition BECKACITE 48.977 précité énonçait que la réaction des substances dégageait "à chaud" de l'acide chlorhydrique et qu'il fallait faire attention "aux substances basiques telles que le blanc de zinc", ce qui indique que l'emploi d'halogénure de zinc est prévu et ce qui antériorise le brevet 1.094.097, en admettant l'utilisation d'un halogénure de métal lourd "contrairement à ce qu'indique le tribunal" ; -----

Considérant au contraire qu'il a été déjà indiqué que le résultat recherché par le brevet JOHNSON n'est pas de vulcaniser du caoutchouc ; -----

Considérant aussi que chacun de ces titres n'enseigne pas le choix particulier de l'halogénure de zinc et de ses dérivés ; que, même en les combinant, on n'aurait pas encore une description correspondant à l'invention décrite dans le brevet d'UNIROYAL ; -----

Considérant que, selon MICHELIN, le brevet précité RUBBER STICHTING 882.274 indique que la vulcanisation "avec le dibromure est une vulcanisation à marche rapide et qu'on peut utiliser des halogènes d'autres groupes, et ainsi prévoir "implicitement" les halogénures de métaux lourds ; -----

Mais considérant que, si ce brevet mentionne des halogénures, il s'agit de l'addition d'un acide halogène hydrique venant des charges telles que l'oxyde de magnésium ou l'aniline ou une pyridine ; -----

- Que ce titre ne se réfère pas aux halogénures de métaux lourds, même en général ; -----

- Que, surtout, il n'enseigne pas, comme le brevet UNIROYAL, que les bromures sont plutôt à écarter et que, même pour les chlorures, certains sont à préférer en raison de leur résultat particulier et nullement attendu ; --

Considérant que MICHELIN oppose encore comme antériorité le brevet français MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING 938.316, demandé le dix sept août mil neuf cent quarante six sous priorité américaine du dix neuf avril mil neuf cent quarante cinq, qui indique notamment comme "activateur" pour la réaction avec la résine phénol-aldéhyde un composé de zinc, ce qui, selon l'appelante, "s'applique au chlorure de zinc, halogénure de métal lourd" ; -----

Considérant, toutefois, que ce titre décrit un procédé de fabrication d'adhésifs et de bandes adhésives "normalement collants et sensibles à la pression ainsi que le produit obtenu par ce procédé" ; -----

Or, considérant que ce brevet précise que cet adhésif a une "composition liquide et visqueuse" permettant de l'appliquer sur un support approprié (page trois, lignes soixante quinze à soixante dix huit) et, plus loin, que l'on ajoute un produit "de façon à donner une masse liquide visqueuse douce d'adhésif prêt à être appliqué" (page cinq, lignes dix neuf à vingt et un) ; -----

Considérant qu'il s'ensuit que le résultat recherché et obtenu par l'invention décrite dans ce brevet est différent du procédé de vulcanisation décrit dans le brevet d'UNIROYAL et du produit qu'il permet d'obtenir ; -----

Considérant, en conséquence, qu'aucun de ces documents ne constitue une antériorité de toutes pièces au brevet 1.094.097 d'UNIROYAL et qu'ainsi MICHELIN n'est pas fondée en sa demande tendant à en faire prononcer sa nullité pour défaut de nouveauté ; -----

Sur la contrefaçon ; -----

Considérant que MICHELIN indique en ses conclusions qu'à supposer valables les brevets d'UNIROYAL, il n'est pas établi qu'elle ait employé ; -----

1.- des phénols-dialcools, que d'ailleurs elle affirme n'avoir pas utilisés, et ait ainsi contrefait le brevet 1.072.623 ; -----  
2.- des halogénures de zinc et se soit livrée à une contrefaçon du brevet 1.094.097 ; -----

Considérant que l'appelante critique le tribunal d'avoir ordonné une expertise, ajoute que la charge de la preuve incombe à UNIROYAL, que l'expertise que celle-ci a fait exécuter unilatéralement ne peut être retenue, alors surtout qu'il n'est pas démontré quels sont les échantillons qui ont été soumis au laboratoire ; -----

Considérant, sur ce point, qu'UNIROYAL communique une lettre du laboratoire T M O précisant que les échantillons "MICHELIN" qu'il a examinés ont été prélevés par lui sur un des exemplaires saisis et portant le cachet de l'huissier ; que MICHELIN ne verse aux débats aucun élément de preuve permettant de ne pas retenir cette assertion comme exacte ; -----

Considérant ensuite qu'UNIROYAL, par le rapport du laboratoire T M O, a apporté un élément de preuve puisque ce document révèle la présence de résine phénolique, d'halogènes de chlore et de zinc dans les échantillons examinés qui proviennent d'un vulcanisat saisi chez MICHELIN ; qu'ainsi celle-ci n'est pas fondée à soutenir que l'expertise ordonnée par le tribunal a pour objet de suppléer à une carence d'UNIROYAL sur l'administration de la preuve ; ---

Considérant en revanche que cette expertise a été faite unilatéralement en l'absence de MICHELIN ; qu'il convient en conséquence d'en vérifier l'exactitude en vue d'apprécier sa portée ; qu'il échet dans ces conditions de confirmer la décision du tribunal ordonnant une expertise en vue de contrôler les résultats du rapport T N O et de permettre à MICHELIN, d'une façon contradictoire, de faire toutes observations et de donner toutes explications utiles à sa défense ; -----

Considérant que l'appelante, tout en contestant le rapport T N O fait observer qu'à supposer que "l'échantillon MICHELIN" provienne bien d'un bag saisi, le tableau I de ce rapport révèle l'utilisation d'une résine bromée, procédé qui ne tomberait pas, selon elle, dans la loi des brevets UNIROYAL ; ---

Considérant que MICHELIN ajoute qu'en mil neuf cent soixante huit, à l'époque de la saisie à JOUE-lès-TOURS, la vulcanisation du butyle pouvait être où tenue par d'autres résines qu'une résine phénol-dialcool, ou dérivée d'une telle résine ; -----

- Qu'elle cite le S.P. 1055 de SCHENECTADY, décrit dans le brevet français SCHENECTADY 1.212.867 demandé le vingt cinq septembre mil neuf cent cinquante huit sous priorité américaine du vingt sept septembre mil neuf cent cinquante sept ; -----

- Qu'elle fait état aussi du brevet français ALBERT 1427.780 demandé le sept décembre mil neuf cent soixante quatre sous priorité allemande du quatorze décembre mil neuf cent soixante trois, qui décrit des macromolécules dans lesquelles la liaison est assurée, par le groupe éther ; -----

- Qu'enfin, MICHELIN prétend que ces procédés, postérieurs aux brevets d'UNIROYAL, ne sont pas dans leur dépendance ; -----

Considérant qu'UNIROYAL répond que le brevet SCHENECTADY précise qu'il y a lieu d'exclure, comme inefficaces, des quantités élevées de brome et qu'il est impossible de vulcaniser le butyle sans le phénol dialcool, ce qui constitue l'utilisation du même moyen ; -----

Considérant qu'UNIROYAL soutient, au contraire de MICHELIN, que le brevet ALBERT permet d'obtenir une résine à partir du phénol-dialcool, qui en constitue un dérivé, et que son application à la vulcanisation du butyle est dépendante du procédé du brevet UNIROYAL ; -----

Considérant ainsi que l'appelante et l'intimée en invoquant toutes deux des caractéristiques techniques et en faisant état de réactions chimiques, sont contraires sur le plan de la technique ; qu'en conséquence, il n'est pas possible pour le juge, faute d'éléments techniques suffisants, de décider de la portée et de l'exactitude de l'argumentation d'ordre technique avancée par les parties ; qu'il échet dès lors de compléter la mission d'expertise dans les termes précisés au dispositif ; -----

Considérant que le tribunal a sursis à statuer sur la désignation de l'expert ; qu'il échet de dire que le ou les experts devront être désignés par les premiers juges et qu'il devra ou qu'ils devront déposer leur rapport au secrétariat-greffe du tribunal de grande instance de Paris ; -----

Considérant, en conséquence de ce qui est jugé, qu'UNIROYAL n'est pas fondée en ses demandes tendant à faire infirmer le chef de la décision ordonnant une expertise, à faire juger, avant celle-ci, que la contrefaçon est établie et à faire prononcer diverses condamnations en découlant ; -----

Considérant, pour les mêmes motifs, que doit être confirmée la disposition du jugement par laquelle le tribunal a sursis à statuer sur la demande reconventionnelle de dommages-intérêts de MICHELIN pour procédure abusive ; -----

Considérant que MICHELIN succombe en son appel principal et qu'en conséquence il devra supporter les entiers dépens d'appel, tant principal qu'incident ; -----

PAR CES MOTIFS, et ceux du jugement qui ne leur sont pas contraires ; -----

Reçoit MICHELIN et UNIROYAL en leurs appels respectifs, les y dit mal fondées et les en déboute ; -----

Confirme en toutes ses dispositions le jugement entrepris ; ----

Et, y ajoutant, dit que le ou les experts auront pour mission ; -

"troisièmement : de fournir tous renseignements techniques sur la portée des éléments constitutifs et les réactions qu'ils entraînent lors de la mise en oeuvre des procédés décrits dans les brevets français SCHENECTADY 1.212.867 et ALBERT 1.427.780 en vue de permettre au tribunal de juger si ces procédés sont dans la dépendance des brevets d'UNIROYAL " ; -----

Renvoie les parties à se pourvoir devant le tribunal de grande instance de Paris pour faire désigner le ou les experts ; -----

Dit que le ou les experts commis devront déposer le rapport de leurs constatations au secrétariat-greffe du tribunal de grande instance de Paris ; -----

Déboute les parties de leurs conclusions autres, plus amples ou contraires ; -----

Condamne MICHELIN aux entiers dépens d'appel, dont distraction au profit de Maître....., avoué, aux offres de droit ; -----

Prononcé à l'audience publique du mercredi sept mai mil neuf cent soixante quinze, la Cour étant composée de Monsieur Y. BERNARD Président et de Messieurs BONNEFOUS et DUFOUR Conseillers, assistés de Maître....., secrétaire greffier ; -----

Monsieur Y. BERNARD Président et Maître..... Secrétaire-Greffier ont signé la minute du présent arrêt.

Caoutchouc synthétique vulcanisé.

Société dite : UNITED STATES RUBBER COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 9 janvier 1953, à 14<sup>h</sup> 44<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 17 mars 1954. — Publié le 14 septembre 1954.

*(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 janvier 1952,  
aux noms de MM. Pliny O. TAWNEY et Julian R. LITTLE.)*

La présente invention se rapporte à un procédé nouveau de vulcanisation du caoutchouc butylique au moyen de certains phénol-dialcools et aux produits vulcanisés perfectionnés obtenus au moyen de ce procédé, en particulier aux sacs de vulcanisation.

Le caoutchouc butylique est un caoutchouc synthétique commercial bien connu, obtenu par copolymérisation d'une oléfine, habituellement l'isobutylène, avec une proportion plus faible d'une dioléfine conjuguée, habituellement l'isoprène ou le butadiène. Les isooléfines généralement utilisées possèdent 4 à 7 atomes de carbone, et l'on donne la préférence aux isomonooléfines telles que l'isobutylène ou l'éthyl-méthyl-éthylène. Les dioléfines utilisées généralement sont ordinairement des dioléfines conjuguées à chaîne ouverte possédant 4 à 8 atomes de carbone, parmi lesquelles on peut mentionner, outre l'isoprène et le butadiène communément utilisés, des composés comme le pipérylène, le 2.3-diméthylbutadiène-1.3, le 1.2-diméthylbutadiène-1.3, le 1.3-diméthylbutadiène-1.3, le 1-éthylbutadiène-1.3, le 1.4-diméthylbutadiène-1.3. Le caoutchouc butylique ne contient que des proportions relativement faibles de diène copolymérisé, généralement entre 0,5 et 5 %, rarement plus de 10 %, relativement au poids total de l'élastomère. Pour des raisons de commodité et de brièveté, on désignera les divers caoutchoucs synthétiques possibles appartenant à cette classe par le terme général de « caoutchouc butylique ».

Les caractéristiques de vulcanisation du caoutchouc butylique sont nettement distinctes de celles des autres caoutchoucs synthétiques et du caoutchouc naturel, et les spécialistes ont été amenés à considérer que le caoutchouc butylique présentait un problème particulier en ce qui concerne le mélange en vue de la vulcanisation. Les problèmes particuliers rencontrés quand on tente de vulcaniser le caoutchouc butylique sont attribués en grande partie à sa non-saturation extrêmement faible, comparativement à la non-saturation des

autres caoutchoucs vulcanisables. On observe parfois que les substances qui constituent de bons agents vulcanisants des autres caoutchoucs ont une action faible ou nulle sur le caoutchouc butylique. Les problèmes spéciaux posés par la vulcanisation du caoutchouc butylique font l'objet d'un grand nombre d'articles techniques et de brevets. Sous l'un de ses aspects, l'invention vise un nouveau perfectionnement dans la vulcanisation du caoutchouc butylique.

Un autre de ses buts est de fournir des sacs de vulcanisation perfectionnés. Il est courant, dans la fabrication des enveloppes de pneumatiques, d'utiliser des boudins annulaires gonflables, généralement faits de caoutchouc vulcanisé, dits sacs de vulcanisation ou « sacs à air ». Ce sac est disposé dans l'enveloppe pneumatique brute pour aider à sa mise en forme et aussi pour appliquer intérieurement de la chaleur et de la pression à l'enveloppe pneumatique dans la presse à mouler où elle est vulcanisée. A cet effet, on gonfle le sac au moyen d'un milieu fluide chauffant, habituellement de l'eau chaude sous pression, ce qui provoque la dilatation du sac et oblige l'enveloppe pneumatique à épouser étroitement le moule de vulcanisation. La vulcanisation terminée, on enlève le sac de vulcanisation de l'enveloppe pneumatique et on le place dans un autre pneumatique brut pour recommencer l'opération. Le sac est donc utilisé de cette manière un certain nombre de fois.

En cours de service, le sac est exposé à un certain nombre d'influences très nuisibles qui limitent nettement le nombre de fois que le sac peut être réutilisé. Ainsi, chaque fois que l'on vulcanise un pneumatique, on chauffe le sac pendant un temps prolongé aux températures de vulcanisation, de sorte que le caoutchouc dont est fait le sac tend à se sur-vulcaniser. Cette condition est aggravée par le fait que le soufre contenu dans la matière constituant le pneumatique brut qui se trouve en contact avec la surface du sac tend à passer ou diffuser dans la matière constituant le sac et ainsi

à poursuivre la vulcanisation du sac, au détriment de ses propriétés physiques. La matière constituant le sac est également soumise à des attaques d'oxydation et de réversion, qui diminuent son élasticité et sa résistance. L'association de ces conditions nuisibles en cours de service donne à la surface du sac un aspect rugueux et fendillé qui se transmet directement à l'intérieur de l'enveloppe pneumatique en cours de vulcanisation. La surface intérieure de cette enveloppe est alors fâcheusement rugueuse et tend en service à se crevasser davantage. La détérioration de la matière constituant le sac progresse à chaque usage, jusqu'à ce qu'il devienne inutilisable et doive être rejeté.

Indépendamment des influences chimiques nuisibles ci-dessus, le sac est également exposé à des efforts mécaniques considérables par suite des mouvements de torsion et de tassement importants qui se produisent à chaque insertion dans l'enveloppe pneumatique brute, et aussi des tractions et des déformations auxquelles il est exposé quand on le retire du pneumatique terminé. Il arrive qu'il se forme à un point faible de la matière un trou ou une fente au cours de ces opérations, et s'il n'est point découvert à temps, on obtiendra un pneumatique défectueux. Une fuite, même la plus légère, se produisant dans le sac de vulcanisation, pourra conduire à un pneumatique mal vulcanisé. Il existe enfin un risque d'éclatement des sacs affaiblis quand on ouvre le moule de vulcanisation, risquant de blesser l'ouvrier.

L'obligation de rejeter un sac de vulcanisation après l'avoir utilisé un certain nombre de fois représente une dépense appréciable dans la fabrication des enveloppes pneumatiques, et les spécialistes se sont efforcés d'améliorer les sacs de vulcanisation pour les rendre susceptibles d'un service meilleur et plus prolongé.

La présente invention se propose principalement d'améliorer les sacs de vulcanisation en caoutchouc butylique en les vulcanisant à l'aide d'un phénol-dialcool de façon à remédier à ces difficultés.

Elle se propose également de fournir un procédé perfectionné de vulcanisation du caoutchouc butylique, affranchi en grande partie de certains des inconvénients présentés par les procédés antérieurs de vulcanisation du caoutchouc butylique.

Elle se propose enfin de fournir des caoutchoucs butyliques vulcanisés, caractérisés par des qualités supérieures de vieillissement et une meilleure résistance à la sur-vulcanisation par le soufre de migration (provenant de l'extérieur).

L'invention est fondée sur la découverte inattendue que le caoutchouc butylique est facilement vulcanisable à l'aide de certains phénol-dialcools, avec production de masses vulcanisées présentant des propriétés remarquablement améliorées.

On peut obtenir des phénols dialcools appropriés

à partir d'un para-alcoyl-phénol et de formaldéhyde en présence d'une base, ainsi qu'il est décrit dans les brevets des États-Unis n° 1.996.069 du 2 avril 1935 et n° 2.364.192 du 5 décembre 1944 et dans d'autres publications bien connues.

Carswell, dans *Phenoplasts*, édité par l'Interscience Publishers, New-York, 1950, p. 17-22, discute de la formation des phénol-dialcools monocycliques et polycycliques à partir de phénols para-substitués et d'aldéhydes.

On citera à titre de phénol-dialcools monocycliques le 2.6-diméthylol-4-butyl-(tert.)-phénol, le 2.6-diméthylol-4-octyl-phénol, le 2.6-diméthylol-4-phényl-phénol, le 2.6-diméthylol-4-benzyl-phénol, le 2.6-diméthylol-4.2.2-diméthyl-benzyl-phénol, le 2.6-diméthyl-4-dodécyl-phénol et le 2.6-diméthylol-4-cyclohexyl-phénol.

Les phénol-dialcools polycycliques sont des dialcools polymères contenant dans chaque molécule plusieurs restes phénoliques qui peuvent être formés, comme le montre Carswell, en chauffant le dialcool monocyclique correspondant.

Pour des raisons de commodité, et sauf indication contraire, le terme de « phénol-dialcool » s'appliquera dans ce qui suit à tous les composés ou mélanges de composés ci-dessus définis, mono- ou poly-cycliques.

Les phénol-dialcools polycycliques utilisés dans la présente invention sont des mélanges des composés dont Carswell mentionne la formation par chauffage des phénol-dialcools monocycliques. On peut utiliser dans l'invention les phénol-dialcools polycycliques individuels, mais ils sont généralement difficiles à préparer à l'état pur. Il est préférable d'utiliser des mélanges de composés, qui sont aussi efficaces que les composés individuels et sont bien meilleur marché. Les phénol-dialcools préférés utilisés dans l'invention sont ceux dans lesquels le substituant en position para du noyau phénolique est un radical hydrocarbure et spécialement un groupe alcoyle. On donne particulièrement la préférence aux composés dans lesquels R est un radical alcoyle contenant au moins quatre atomes de carbone.

Dans la forme préférée de l'invention, le caoutchouc butylique est vulcanisé avec les phénol-dialcools en présence de noir de carbone. Toutefois, le caoutchouc butylique peut être également vulcanisé en l'absence de charge quelconque ou en présence de charges autres que le noir de carbone quand on utilise les phénol-dialcools polycycliques. Les produits vulcanisés fabriqués sans l'aide de noir de carbone possèdent des propriétés intéressantes, bien qu'ils conviennent moins à certaines applications que les produits renforcés au noir de carbone. Les matières exemptes de noir de carbone sont le plus généralement utilisées pour les produits de couleur claire et pour ceux qui n'exigent pas

d'être renforcés au noir de carbone. Il est étonnant de constater que les phénol-dialcools polycycliques vulcanisent le caoutchouc butylique, même en l'absence de noir de carbone, en raison de ce que les phénol-dialcools monocycliques ne vulcanisent pratiquement pas le caoutchouc butylique en l'absence de noir de carbone. D'une façon générale, on donne la préférence aux phénol-dialcools polycycliques ou polymères en raison de ce qu'ils constituent des agents vulcanisants plus efficaces pour le caoutchouc butylique que les phénol-dialcools monocycliques.

Une forme préférée de l'invention envisage l'utilisation des phénol-dialcools monocycliques sous la forme de leurs sels de zinc, qui sont des solides faciles à pulvériser et commodes à peser et à manipuler. Au contraire, les qualités commerciales brutes des phénols monocycliques sont généralement des liquides très visqueux ou des solides pâteux difficiles à peser avec précision et à manipuler, souvent malodorants et lacrymogènes.

Dans la mise en œuvre de l'invention, le caoutchouc butylique et le phénol-dialcool, additionnés d'autres ingrédients facultatifs désirés tels que : accélérateurs, plastifiants, charges ou analogues, peuvent être mélangés d'une manière quelconque commode applicable dans l'industrie, par exemple au broyeur à cylindres ou au malaxeur interne. Le mélange à base de caoutchouc butylique est alors mis sous la forme et à la dimension désirées et vulcanisé à des températures élevées, usuellement comprises entre 51 et 121 °C et de préférence entre 65,5 et 93,5 °C. La vulcanisation peut être effectuée d'une manière quelconque connue, par exemple par moulage sous pression ou en récipient ouvert disposé dans un four pendant un temps convenable, habituellement un quart d'heure à vingt-quatre heures, les températures plus élevées étant utilisées dans le cas des durées les plus courtes, entre les limites indiquées. La quantité de phénol-dialcool utilisée dans l'invention est de préférence comprise entre 4 et 15 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc butylique. Bien qu'on puisse utiliser des quantités plus faibles, par exemple 3 parties, on constate habituellement qu'une quantité inférieure à 3 parties est insuffisante pour donner pratiquement une vulcanisation. On peut également utiliser de plus fortes quantités de phénol-dialcool, par exemple jusqu'à 20 parties environ, mais de trop fortes quantités sont indésirables en ce qu'elles tendent à produire une survulcanisation et donner un produit trop cassant.

Le présent procédé de vulcanisation présente les avantages suivants par rapport aux anciens procédés connus :

1° Les caoutchoucs butyliques vulcanisés par le présent procédé possèdent une beaucoup plus forte résistance au vieillissement à l'air et à la vapeur

à haute température que ne le font les caoutchoucs butyliques vulcanisés à l'aide de soufre. C'est ainsi que les sacs à vulcanisation en caoutchouc butylique pour pneumatiques, vulcanisés par les phénol-dialcools conformément à l'invention, peuvent être utilisés pour vulcaniser une quantité de pneumatiques cinq fois plus grande que les sacs à vulcanisation en caoutchouc butylique vulcanisés de la manière ordinaire à l'aide de soufre. Ces caoutchoucs sont donc spécialement intéressants dans le cas des produits qui doivent être maintenus pendant très longtemps à de hautes températures en présence d'air et/ou de vapeur d'eau. Outre les sacs de vulcanisation déjà mentionnés, on indiquera les blocs de montage de moteurs, les canalisations souples à vapeur, les garnitures et courroies pour appareils travaillant à chaud, les bandes transporteuses pour le transport de matières chaudes, les conduites flexibles d'air chaud, les bouteilles à eau chaude, etc.;

2° Ces caoutchoucs nouveaux peuvent être utilisés au contact de métaux tels que le cuivre, l'argent, etc., qui sont ternis par les caoutchoucs vulcanisés au soufre;

3° Les caoutchoucs mélangés mais non vulcanisés peuvent être traités à des températures plus élevées sans brûler superficiellement comme les caoutchoucs vulcanisés au soufre, ce qui est particulièrement avantageux dans la formation des objets par moulage par injection;

4° On sait que le soufre libre émigre d'une matière non vulcanisée dans une autre vulcanisée, placée contre la première au cours de la vulcanisation. Cette migration provoque ordinairement la vulcanisation de la matière contiguë. Il s'ensuit qu'un sac de vulcanisation en caoutchouc butylique vulcanisé à l'origine au moyen de soufre subit une nouvelle vulcanisation par le supplément de soufre émigrant des portions contiguës du pneumatique quand on vulcanise celui-ci. Cet effet indésirable explique partiellement la durée utile relativement courte du sac de vulcanisation qui se survulcanise progressivement et devient ainsi plus susceptible au vieillissement par la chaleur à chaque vulcanisation d'un pneumatique. Il se produit également une migration d'une certaine quantité d'accélérateur et des autres agents quelconques de mélange utilisés dans la vulcanisation du sac de vulcanisation, lesquels peuvent passer avec le soufre dans le pneumatique en produisant des inégalités involontaires dans la vulcanisation de celui-ci. On a constaté que les phénol-dialcools utilisés dans l'invention n'émigrent heureusement pas dans le pneumatique contigu, et que, s'ils émigrent, ils ne l'affectent pas. Le fabricant de pneumatiques peut donc, grâce à la présente invention, régler l'uniformité de la vulcanisation des pneumatiques d'une manière plus serrée qu'auparavant, tout en obte-

[1.072.623]

nant une plus grande durée de service des sacs de vulcanisation.

Cet ensemble d'avantages donnés par le présent procédé de vulcanisation rend l'invention particulièrement propre à la fabrication des sacs de vulcanisation. Voici une bonne formule pour la fabrication d'un sac de vulcanisation :

	PARTIES EN POIDS.
GRI (qualité commerciale de caoutchouc butylique obtenu par copolymérisation d'isobutylène et d'isoprène et contenant environ 2,5 % d'isoprène combiné) .....	100,00
« Philblack O » .....	60,00
Acide stéarique .....	1,00
« Ambérol ST-137 » (phénol-dialcool) .....	12,00

L'« Ambérol ST-137 » est la désignation commerciale d'un mélange de phénol-dialcools polycycliques qui est probablement obtenu directement à l'aide d'un mol de p-octyl-phénol, 2 mol de formaldéhyde et 1 mol d'hydroxyde de sodium, la base étant soigneusement neutralisée après que la condensation est terminée. C'est un solide résineux.

Le mélange ci-dessus est mis sous forme de sac de vulcanisation conformément à la pratique usuelle, puis vulcanisé dans un moule à 177 °C pendant une demi-heure. Le sac de vulcanisation est un boudin annulaire dont le contour extérieur

correspond au contour intérieur de l'enveloppe pneumatique à vulcaniser; il est muni du raccord habituel grâce auquel on peut introduire un fluide chauffé sous pression, tel que de l'eau chaude, dans la cavité intérieure du sac au cours de la vulcanisation de l'enveloppe pneumatique. Le sac peut ainsi être dilaté, en obligeant l'enveloppe pneumatique à épouser étroitement les surfaces de la cavité du moule dans lequel le pneumatique est vulcanisé.

On a constaté que le sac de vulcanisation ainsi obtenu est de loin supérieur aux sacs de vulcanisation ordinaires en ce qui concerne sa résistance aux influences détériorantes dont on a parlé. On a observé, en essayant industriellement un sac de vulcanisation fabriqué de cette manière, que sa durée utile est plusieurs fois celle d'un sac fabriqué à l'aide de caoutchouc butylique vulcanisé au moyen de soufre.

L'invention est également applicable aux sacs ou matelas de vulcanisation fabriqués intégralement à la presse à vulcaniser, ainsi qu'il est décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.296.800 du 22 septembre 1942. Des sacs de vulcanisation par section ou des sacs de vulcanisation rechapés peuvent également être fabriqués à l'aide des compositions de l'invention.

Les exemples suivants illustrent divers aspects de l'invention. Les parties représentent des poids.

*Exemple 1.* — On mélange les matières suivantes au broyeur à cylindres, on les vulcanise en plaques pendant 90 minutes à 195 °C et on les essaie à la température ambiante.

MATIÈRE.	A-1.	A-2.	B.	C.	D.	E.
GRI (caoutchouc butyl) .....	100	100	100	100	100	100
« Philblack O » (1) .....	—	50	50	50	50	50
2.6-diméthylol-4-butyl (t.) phénol .....	10	—	2	4	6	8
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	2,45	4,9	26,6	82,6	98	97,3
Allongement % .....	90	—	720	540	430	340
Module à 200 % d'allongement .....	—	—	10,5	22,4	35	56

(1) Noir de four à abrasion élevés.

Cet exemple montre la susceptibilité à la vulcanisation du diméthyl-phénol monocyclique suivant l'invention. Il est évident que la quantité optimum d'agent de vulcanisation est comprise entre 6 et 8 parties et qu'une matière n'en contenant que 2 parties est improprement vulcanisée. Il est également manifeste que le phénol-dialcool et le noir de carbone sont tous deux nécessaires pour effectuer la vulcanisation du caoutchouc butylique, conformément à l'invention. Les matières A-1 et A-2, qui ne servent que de comparaison avec les matières B à E, illustrant l'invention, se comportent comme le caoutchouc butylique non vulcanisé seul.

*Exemple 2.* — On procède au mélange, à la vul-

canisation et aux essais des matières suivantes, comme dans l'exemple 1, mais avec une durée de vulcanisation de 120 minutes.

	F.	G.	H.
GRI .....	100	100	100
« Philblack O » .....	30	50	70
2.6-diméthylol-4-butyl (t.) phénol .....	6	6	6
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	79,5	79	73
Allongement % .....	585	550	455
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	13,6	24,5	30,8

Lorsque la quantité de noir de carbone augmente, le module augmente sans que soit appréciablement modifiée la résistance à la traction. Il est évident que la quantité de noir de carbone peut varier

entre de larges limites.

Exemple 3. — On fabrique les matières suivantes et on les essaie comme dans l'exemple 1.

MATIERE.	A.	B.	C.	D.	E.
CR1.....	100	100	100	100	100
« Phäblack O ».....	70	—	—	—	—
« Sphéron Black (1) ».....	—	70	—	—	—
« Sphéron 6 » (2).....	—	—	70	—	—
« Phäblack A » (3).....	—	—	—	70	—
« Sterling 105 » (4).....	—	—	—	—	70
2,6-diméthylol-4-butyl-(tert.) phénol.....	6	6	6	6	6
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ).....	73	66	82	70	71
Allongement %.....	455	440	505	370	530
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ).....	31	35	29	34	28

(1) Noir d'acétylène non renforçant.  
 (2) Noir de carotén à traitement moyen.  
 (3) Noir de four à reboulement rapide.  
 (4) Noir de four renforçant.

Cet exemple montre que le type de noir de carbone utilisé dans l'invention n'est pas critique.

Exemple 4. — On mélange, pour constituer la matière M, 100 parties de CR1, 70 parties de noir de carbone et 6 parties de 2,6-diméthylol-4-butyl (tert.) phénol au malaxeur, puis on divise en portions que l'on vulcanise en plaque dans les conditions de durée et de température indiquées. Les essais sont effectués à la température ambiante.

TEMPERATURE DE VULCANISATION.	DURÉE DE LA VULCANISATION.	RÉSISTANCE À LA TRACTION.	ALLONGEMENT.	MODULE À 200 % D'ALLONGEMENT.
°C.	heures	kg/cm <sup>2</sup>	%	kg/cm <sup>2</sup>
153	1	38	600	14
	3	86	460	30
	6	137	380	50
	16	120	320	68
166	1	74	470	28
	3	106	400	49
	6	110	310	59
	16	123	280	63
175	1	84	450	28
	3	115	350	53
	6	119	310	66
	16	106	330	54
185	1	106	390	43
	2	108	350	54
	4	116	330	59
	16	99	410	38
195	1	105	380	47
	2	110	340	52

Il est évident que la durée et la température de vulcanisation peuvent varier entre de larges limites dans l'application de l'invention.

Exemple 5. — On mélange ces matières dans un malaxeur, on les vulcanise pendant 3 heures à 166 °C et on effectue les essais à la température ambiante.

MATIERE.	N.	O.	P.
CR1.....	100	100	100
Noir de carbone.....	50	50	50
4-méthyl-2,6-diméthylolphénol.....	6	—	—
4-butyl (tert.) 2,6-diméthylolphénol.....	—	6	—
4-octyl-2,6-diméthylolphénol.....	—	—	6
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ).....	38	124	135
Allongement %.....	610	630	570
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ).....	12	22	24

Cet exemple montre que le substituant en position nucléaire para relativement au groupe phénolique exerce une grande influence sur l'activité du diméthylol-phénol à titre d'agent vulcanisant suivant l'invention. On voit que l'activité vulcanisante augmente avec la dimension du groupe alcoyle en para, observation tout à fait inattendue en raison de ce que l'expérience semble indiquer que, dans la vulcanisation du caoutchouc d'hévéa et du CR-S par les diméthylolphénols, c'est le groupe diméthylol qui intervient.

Exemple 6. — Les matières suivantes se préparent comme dans l'exemple 1.

On voit que le « Bardol », qui est un plastifiant type utilisé dans le mélange du caoutchouc butylique, retarde la vulcanisation suivant l'invention. La comparaison de la matière Q avec la matière S et de la matière R avec la matière T montre que le diméthylol-phénol et son sel de zinc sont tous deux d'excellents agents vulcanisants dans l'invention, en utilisant les mêmes quantités moléculaires.

(Voir tableau page suivante)

MATIÈRE.	H.	Q.	R.	S.	T.
GR-I .....	100	100	100	100	100
Noir de carbone .....	70	70	70	70	70
2.6-diméthylol-4-butyl (tert.) phénol .....	6	6	12	—	—
Sel de zinc du 2.6-diméthylol-4-butyl (t.) phénol .....	—	—	—	8	16
« Bardol » (1) .....	—	12	12	12	12
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	73	47	74	48	70
Allongement % .....	455	570	485	505	495
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	31	17	32	17	30

(1) Distillat de goudron raffiné utilisé à titre de plastifiant.

*Exemple 7.* — On fait un mélange de phénol-dialcools polycycliques du type utilisé dans l'invention en chauffant le 2.6-diméthylol-4-butyl(tert.)-phénol à haute température de manière à obtenir principalement les composés à pont méthylénique. On prépare trois mélanges de phénol-dialcools polycycliques à partir du phénol-dialcool monocyclique à basse température par chauffage seul ou en présence, respectivement, d'un catalyseur acide

et d'un catalyseur basique, de manière à obtenir principalement des composés à pont éther méthylénique. On malaxe chacun de ces mélanges, ainsi que le mélange similaire « Amberol ST-137 », avec une matière caoutchouteuse dans un malaxeur de Banbury, et on vulcanise en plaques pendant 30 minutes à 165 °C. Les essais sont effectués à la température ambiante.

MATIÈRE.	U.	V.	W.	X.	Y.
GR-I .....	100	100	100	100	100
Noir de carbone .....	70	70	70	70	70
Amberol ST-137 .....	6	—	—	—	—
Dialcool haute température (neutre) [1] .....	—	6	—	—	—
Dialcool basse température n° 1 (neutre) [2] .....	—	—	6	—	—
Dialcool basse température n° 2 (acide) [3] .....	—	—	—	6	—
Dialcool basse température n° 3 (basique) [4] .....	—	—	—	—	6
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	54	66	64	56	69
Allongement % .....	490	360	450	400	400
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	27	37	32	32	39

(1) On chauffe le dialcool monocyclique pendant 18 minutes à 135-160 °C en agitant continuellement.  
(2) On chauffe le dialcool monocyclique pendant 50 minutes à 120-135 °C en agitant continuellement.  
(3) On chauffe 100 parties de dialcool monocyclique pendant 51 minutes à 130-135 °C en présence d'une partie d'acide chlorhydrique concentré, en agitant continuellement.  
(4) On chauffe 100 parties de dialcool monocyclique pendant 28 minutes à 125-135 °C en présence d'une partie d'une solution aqueuse à 10 % d'hydroxyde de sodium, en agitant continuellement.

Il est évident que, bien que la durée de la vulcanisation soit trop courte pour obtenir la vulcanisation optimum de ces matières à 165 °C, les cinq mélanges formés de ces phénol-dialcools polycycliques sont efficaces dans la vulcanisation du

caoutchouc butylique suivant l'invention.

*Exemple 8.* — On mélange ces matières au malaxeur de Banbury, on les vulcanise à la température et pendant les temps indiqués, et on les essaye comme à l'habitude.

MATIÈRE.	Z.	AA.	AB.	AC.	AD.	AE.	AF.	AG.
GR-I .....	100	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone .....	70	70	70	70	70	70	70	70
2.4-diméthylol-4-butyl (t.) phénol .....	6	6	6	6	—	—	—	—
Dialcool polycyclique (1) .....	—	—	—	—	6	6	6	6
Température de vulcanisation .....	165	165	195	195	165	165	195	195
Durée de la vulcanisation (minutes) .....	30	90	30	60	30	90	30	60
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	18	52	61	73	74	117	106	127
Allongement % .....	560	450	460	390	410	310	340	310
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	14	28	28	38	37	63	58	70

(1) Le phénol-dialcool n° 1 neutre de basse température a été décrit dans l'exemple 7.

Cet exemple montre que le phénol-dialcool polycyclique vulcanise le caoutchouc butylique conformément à l'invention à la fois plus rapidement et à un plus grand degré que le phénol-dialcool monocyclique correspondant.

*Exemple 9.* — On malaxe les matières AH et AI et on les vulcanise en plaque. La matière AH est une matière type destinée à la fabrication des sacs de vulcanisation, vulcanisée classiquement à l'aide de soufre. La matière AJ est du type utilisé dans les pneumatiques; elle est malaxée et mise en plaques minces, puis vulcanisée pendant 45 minutes à 145 °C respectivement entre des plaques de matières, AH et AI, de manière à montrer l'effet exercé par la migration de l'agent vulcanisant et (ou) de l'accélérateur provenant du sac de vulcanisation dans la matière pour pneumatique contiguë.

MATIÈRE.	AH.	AI.
GR-I.....	100	100
Noir de carbone.....	70	70
Oxyde de zinc.....	30	30
Acide stéarique.....	1	—
« Tuex » (1).....	1	—
« MBT » (2).....	0,5	—
Soufre.....	2	—
« Bardol ».....	12	12
2.6-diméthylol-4-butyl (tert.) phénol.....	—	12
Durée de la vulcanisation (minutes).....	45	60
Température de vulcanisa- tion, °C.....	145	195

(1) Disulfure de tétraméthyl-thiourea.  
(2) Mercaptobenzothiazol.

MATIÈRE.	AJ.
Feuille fumée.....	100
Oxyde de zinc.....	40
Goudron de pin.....	2
Acide stéarique.....	2
« BLE » (1).....	1,5
« MBT ».....	0,5
Soufre.....	3,5

(1) Produit de condensation acétone-diphénylamine utilisé comme anti-  
oxydant.

Les propriétés physiques de AJ après vulcanisation entre des plaques des matières AH préalablement vulcanisée au soufre et AI préalablement vulcanisée au phénol-dialcool sont respectivement les suivantes :

	AVEC LE SOUFRE. (AH)	AVEC LE DIALCOOL. (AI)
Résistance à la traction (kg/ cm <sup>2</sup> ).....	58	276
Allongement %.....	590	780
Module à 200 % d'allonge- ment (kg/cm <sup>2</sup> ).....	16	14

Cet exemple montre que la matière du sac vulcanisée de la manière habituelle nuit nettement aux plaques minces de la matière pour pneumatique au cours de la vulcanisation de celle-ci, alors que la matière du sac, vulcanisée au moyen du procédé suivant l'invention, n'exerce pas d'influence nuisible.

*Exemple 10.* — On fait une préparation type formée de 100 parties de GR-I, 50 parties de noir de carbone et 6 parties du phénol-dialcool polycyclique de haute température, neutre, décrit dans l'exemple 7, et on la divise en deux parties. On ajoute à l'une, comme ci-dessous, une certaine quantité d'acide p-chlorobenzoïque. On divise chacune des préparations en portions que l'on vulcanise à 165 °C pendant les temps indiqués et on effectue les essais comme à l'habitude.

MATIÈRE.	AK.	AN.	
Préparation type.....	156	156	
Acide p-chlorobenzoïque.....	—	—	
Résistance à la traction (kg/ cm <sup>2</sup> ).....	15 (1).....	38	59
	30.....	59	91
	60.....	94	113
	120.....	109	130
Allongement (%).....	240.....	114	132
	15.....	780	700
	30.....	640	500
	60.....	550	460
Module à 200 % (kg/cm <sup>2</sup> ) ..	120.....	480	420
	240.....	440	330
	15.....	13	17
	30.....	19	29
Module à 200 % (kg/cm <sup>2</sup> ) ..	60.....	24	36
	120.....	35	48
	240.....	46	57

(1) Durée de vulcanisation en minutes.

Cet exemple montre que les acides organiques exercent une action favorable sur la vulcanisation du GR-I par les phénol-dialcools polycycliques. La comparaison de la matière AN et de la matière AK montre que l'acide carboxylique a un effet accélérateur faible ou nul mais agit comme si l'on avait utilisé une plus forte quantité d'agent vulcanisant. A titre d'autres agents qui se comportent d'une manière analogue à celle de l'acide p-chloroben-

zoïque dans la vulcanisation, on peut citer les acides stéarique, benzoïque, salicylique et phtalique.

*Exemple 11.* — On prépare une préparation type formée de 100 parties de caoutchouc butylique et de 70 parties de noir de carbone. On ajoute à des portions séparées de cette préparation les 2.6-diméthylol-4-R-phénols suivants. On vulcanise les préparations pendant 240 minutes à 165 °C et on les essaie comme à l'habitude.

MATIÈRE.	AQ.	AR.	AS.	AT.
Préparation type.....	170	170	170	170
2.6-diméthylol (phényle)...	6	—	—	—
4-R-phénol (benzyle)....	—	6	—	—
(R { alpha-alpha-dimé-	—	—	6	—
comme { thyl-benzyl... ind.)	—	—	—	6
{ cyclohexyle.....	—	—	—	—
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ).....	51	36	53	45
Allongement %.....	400	480	470	510
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ).....	26	21	24	20

Cet exemple montre que les phénol-dialcools monocycliques à substituant en position 4 très variée vulcanisent le GR-I conformément à l'invention.

*Exemple 12.* — On chauffe vers 150 °C chacun des 2.6-diméthylol-4-R-phénols ci-dessus de manière à les convertir en des mélanges de phénol-dialcools polycycliques. On malaxe alors chacun de ces mélanges dans une portion séparée de la préparation type décrite dans l'exemple 11. On vulcanise

comme dans l'exemple 11 et on essaie comme à l'habitude.

MATIÈRE.	AU.	AV.	AW.	AX
Préparation type.....	170	170	170	170
Phénol-dialcool { phényle... benzyle... Polycyclique	6	—	—	—
{ αα dimé-	—	6	—	—
{ préparé à par-	—	—	6	—
{ thyl-ben-	—	—	—	—
{ zyle... cyclohexyle.	—	—	—	6
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ).....	57	40	72	80
Allongement %.....	310	350	350	370
Module à 200 % d'allongement (kg/cm <sup>2</sup> ).....	33	27	36	35

Cet exemple montre que le substituant en position 4 des phénol-dialcools polycycliques peut varier largement entre les limites de l'invention.

La comparaison des exemples 11 et 12 montre que les phénol-dialcools polycycliques vulcanisent le caoutchouc butylique à un plus grand degré que ne le font les phénol-dialcools monocycliques correspondants.

*Exemple 13.* — On mélange les matières comme à l'habitude. La quantité de GR-I présente dans la matière AY et la quantité de charge dans les matières AZ, BA, BB, BC, BD et BE sont réglées de manière que le volume total de chaque matière soit le même. Ces matières sont vulcanisées à 165 °C pendant les temps indiqués et essayées à la température ambiante.

MATIÈRE.	AY.	AZ.	BA.	BB.	BC.	BD.	BE.
GR-I.....	150	100	100	100	100	100	100
Ambérol ST-137.....	8	8	8	8	8	8	8
Noir de carbone.....	—	50	—	—	—	—	—
Blanc d'Espagne (1).....	—	—	72	—	—	—	—
« Purecal » (2).....	—	—	—	72	—	—	—
Argile « Suprex » (3).....	—	—	—	—	72	—	—
« Siléno EF » (4).....	—	—	—	—	—	58	—
« Hi-Sil » (5).....	—	—	—	—	—	—	54
Résistance à la traction (kg/cm <sup>2</sup> ) { Vulc. 60 min... 40 113 43 52 29 35 36							
{ Vulc. 240 min... 57 141 46 85 38 48 45							
Allongement (%) { Vulc. 60 min... 1.100 890 1.130 1.200 980 1.240 1.480							
{ Vulc. 240 min... 1.000 650 910 1.060 870 1.220 1.330							
Module 300 % (kg/cm <sup>2</sup> ) { Vulc. 60 min... 4,2 19,2 7 4,9 8,7 5,9 5,6							
{ Vulc. 240 min... 5,25 4,2 9,4 7 12,2 8,05 6,3							

(1) Carbonate de calcium impur.  
 (2) Carbonate de calcium précipité.  
 (3) Silicate d'aluminium.  
 (4) Silicate de calcium.  
 (5) Silice (hydratée).

Cet exemple montre que, contrairement à la matière A de l'exemple 1, un phénol-dialcool polycyclique vulcanise le caoutchouc butylique d'une manière satisfaisante en l'absence d'une charge quelconque, et en présence de charges types qui ne

sont pas formées de carbone. Il est également évident que, bien que ces charges varient quant à leur action sur les propriétés des matières vulcanisées, le noir de carbone est considérablement supérieur à l'une quelconque d'entre elles.

RÉSUMÉ

I. Copolymère caoutchouteux formé d'une proportion principale d'une isooléfine et d'une proportion plus faible d'une dioléfine conjuguée, vulcanisé à l'aide d'un phénol-dialcool;

II. Sac de vulcanisation formé d'un boudin annulaire élastique destiné à épouser le contour intérieur d'une enveloppe pneumatique et fermant une cavité gonflable au moyen d'un milieu fluide de manière à forcer l'enveloppe pneumatique à épouser la forme du moule, ledit sac étant constitué par un copolymère caoutchouteux formé en majeure

partie d'une isooléfine et en proportion plus faible d'une dioléfine conjuguée, vulcanisé à l'aide d'un phénol-dialcool;

III. Procédé de vulcanisation consistant à chauffer un copolymère caoutchouteux formé d'une proportion principale d'une isooléfine et d'une proportion plus faible d'une dioléfine conjuguée, en mélange avec un phénol-dialcool.

Société dite : UNITED STATES RUBBER COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RIVUY, BLUNDELL & PONT.

**Procédé de modification chimique du caoutchouc « butyle » et produit obtenu.**

Société dite : UNITED STATES RUBBER COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 24 décembre 1953, à 14<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 1<sup>er</sup> décembre 1954. — Publié le 11 mai 1955.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 2 janvier 1953,  
aux noms de MM. Lester C. PETERSON et Harvey J. BATTS.)

La présente invention se rapporte à un procédé de modification chimique du caoutchouc « Butyle » et plus particulièrement à un procédé d'accélération de la réaction entre le caoutchouc « Butyle » et les diméthylol-phénols, ainsi qu'aux produits perfectionnés obtenus par ce procédé.

La demande de brevet aux États-Unis d'Amérique, n° 266.146 du 12 janvier 1952, décrit la vulcanisation du caoutchouc « Butyle » au moyen des diméthylol-phénols. On a cherché toutefois à rendre la vulcanisation du caoutchouc « Butyle » plus commode et plus économique en réduisant le temps et la température nécessaires à l'obtention par ce procédé d'une vulcanisation rapide. Le but principal de l'invention est donc de fournir un procédé d'accélération du susdit procédé de vulcanisation.

On a découvert selon l'invention que la vulcanisation du caoutchouc « Butyle » au moyen des diméthylol-phénols est fortement accélérée par la présence d'une petite quantité d'un halogénure d'un métal lourd, et l'on peut obtenir d'excellentes vulcanisations en beaucoup moins de temps ou à plus basse température qu'il ne serait possible autrement. Un autre caractère remarquable de l'usage d'un halogénure de métal lourd pour accélérer la vulcanisation par le diméthylol-phénol du caoutchouc « Butyle » est de permettre une réduction notable de la quantité de diméthylol-phénol nécessaire à la production d'un état donné de vulcanisation. Un autre avantage inattendu de l'accélération de la vulcanisation à l'aide des halogénures des métaux lourds conformément à l'invention est qu'on peut obtenir des produits vulcanisés améliorés, à faible hystérésis.

Le caoutchouc « Butyle » est, comme on le sait, le type de caoutchouc artificiel obtenu par copolymérisation d'une isoprène, généralement l'isobutylène, avec une faible proportion d'un composé non saturé polyoléfinique possédant 4 à 14 atomes de carbone par molécule. Les isooléfines utilisées

généralement possèdent 4 à 7 atomes de carbone et on donne la préférence à des isomonooléfines de ce type telles que l'isobutylène ou l'éthyl-méthyl-éthylène. Le composé non saturé polyoléfinique est habituellement une dioléfine aliphatique conjuguée possédant 4 à 6 atomes de carbone et c'est de préférence l'isoprène ou le butadiène. D'autres dioléfines appropriées que l'on peut mentionner sont des composés tels que le pipérylène, le 2.3-diméthyl-butadiène-1.3, le 1.2-diméthylbutadiène-1.3, le 1.3-diméthylbutadiène-1.3, le 1-éthyl-butadiène-1.3 et le 1.4-diméthylbutadiène-1.3. Le caoutchouc « Butyle » ne contient que des quantités relativement faibles de diène copolymérisé, en principe 0,5 à 5 % environ, rarement plus de 10 %, relativement au poids total d'élastomère. Pour des raisons de commodité et de brièveté, on désignera par le terme générique de « caoutchouc Butyle » les divers caoutchoucs possibles artificiels de cette classe.

Suivant l'un des aspects de l'invention, le caoutchouc « Butyle » est mélangé, en vue de la vulcanisation, avec du diméthylol-phénol à titre d'agent de vulcanisation, et avec un halogénure de métal lourd à titre d'accélérateur. Les diméthylol-phénols constituent des agents de vulcanisation connus. Le diméthylol-phénol utilisé peut être essentiellement une matière monomère; ce peut aussi être une matière polymère obtenue par auto-condensation du diméthylol-phénol avec formation d'un produit résineux, soluble dans les huiles et réagissant à la chaleur. Ces diméthylol-phénols polymères résineux constituent les matières préférées pour la fabrication des éléments d'obturation des trous à l'aide de caoutchouc « Butyle » conformément au procédé de l'invention. Sont également utilisables des mélanges de diméthylol-phénols résineux polymères avec des diméthylol-phénols de poids moléculaire plus ou moins faible. Pour des raisons de commodité, on utilisera ici le terme de diméthylol-phénol pour désigner l'un quelconque des composés mono-

mères ou polymères, ou mélange de ces composés, sauf indication contraire. Les diméthylol-phénols polymères sont des matières résineuses bien connues, fréquemment utilisées dans la fabrication des vernis et analogues. Ils sont généralement solides et sont donc plus commodes à manipuler que les diphenylol-phénols monomères, qui sont souvent liquides à l'état brut et ont tendance à être malodorants et lacrymogènes. Les diméthylol-phénols résineux sont également plus efficaces pour conférer les propriétés physiques désirées au caoutchouc « Butyle ».

Ainsi que le savent les spécialistes, les diméthylol-phénols se fabriquent par réaction d'un phénol substitué en position para, dont les deux positions ortho sont libres, avec un grand excès molaire de formaldéhyde, le rapport molaire de la formaldéhyde au phénol étant typiquement de 2/1, en présence d'un catalyseur basique fort, en particulier un hydroxyde de métal alcalin que l'on neutralise par la suite. En principe, on chauffe le mélange de phénol, de formaldéhyde et de catalyseur alcalin à une température convenable, par exemple 25 à 100 °C, le premier stade de la réaction comportant la formation du méthylol-phénol, c'est-à-dire du 2.6-diméthylol-phénol substitué en position para. Ce composé qui est un dialcool-phénol, peut être isolé par acidification du mélange et séparation de la couche huileuse, qui peut alors être amenée à un poids moléculaire plus élevé par chauffage par exemple à 75-175 °C. Cette forme de poids moléculaire supérieur est soluble dans les huiles et réactive à la chaleur et présente l'avantage d'être plus active à l'égard du caoutchouc « Butyle » que la forme de poids moléculaire inférieure. La séparation du dialcool-phénol peut n'être pas effectuée, auquel cas la réaction est effectuée après passage du stade monomère au stade résineux, le mélange étant ensuite neutralisé et l'eau étant éliminée de manière à obtenir la matière résineuse. En tout cas, on doit prendre soin d'arrêter la réaction alors que la résine est à l'état soluble dans les solvants organiques et les huiles siccatives ordinaires et fusible. C'est le type de résine dit « résol ».

Le phénol à partir duquel on prépare le diméthylol-phénol possède généralement un groupe hydrocarbure en position para du groupe hydroxyle phénolique, en particulier un groupe alcoyle possédant 3 à 20 atomes de carbone, avec préférence pour le groupe butyle tertiaire et le groupe octyle tertiaire (alpha.alpha.gamma.gamma-tétraméthylbutyle), un groupe cycloalcoyle, un groupe aryle tel que phényle, et un groupe aralcoyle tel que benzyle et cumyle. Les groupes alcoyle inférieurs (3 atomes de carbone ou moins) tel que le radical butyle tertiaire et le groupe octyle ramifié sus-indiqués sont remarquables à cet égard. Voici des exemples de diméthylol-phénols utilisables dans l'invention, sous forme monomère ou polymère :

- 2.6-diméthylol-4-méthyl-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-butyl(tert.)-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-octyl-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-dodécyl-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-phényl-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-benzyl-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-(alpha.alpha.diméthylbenzyl)-phénol;
- 2.6-diméthylol-4-cyclohexylphénol.

La quantité de diméthylol-phénol utilisée est comprise entre 2 à 15 parties en poids pour 100 parties de caoutchouc « Butyle ». Bien qu'on puisse utiliser des quantités plus petites de diméthylol-phénol, par exemple 1 partie, on constate habituellement qu'une partie moindre est insuffisante pour effectuer pratiquement une vulcanisation en un temps raisonnable. Si toutefois on désire n'effectuer qu'une réaction limitée ou partielle de vulcanisation entre le diméthylol-phénol et le caoutchouc « Butyle », il suffit alors de très petites quantités, comme on va le voir d'une manière plus détaillée. On peut également en utiliser de plus fortes quantités, par exemple 20 parties, mais il n'y a aucun avantage à aller au-delà.

La quantité d'halogénure de métal lourd employée suivant l'invention n'est pas critique et peut varier considérablement, à la condition que cette quantité soit suffisante pour assurer l'action accélératrice. La quantité utilisée généralement est très faible, car les halogénures des métaux lourds ont une action accélératrice extrêmement puissante. On note ainsi un effet accélérateur net pour une quantité ne dépassant pas quelques dixièmes d'unité d'halogénure de métal lourd pour 100 parties de caoutchouc « Butyle », mais on en utilise généralement une quantité un peu plus forte, par exemple 1 à 3 parties pour 100 parties de caoutchouc « Butyle ». Bien qu'on puisse dans certains cas utiliser des quantités encore plus fortes d'accélérateur, par exemple 10 parties, il n'est généralement ni nécessaire ni souhaitable de dépasser de façon appréciable 5 parties. Dans la plupart des cas, la quantité d'accélérateur est limitée à 5 parties ou moins, et elle peut même l'être à 1 ou 2 parties.

Les exemples d'accélérateurs à base d'halogénures métalliques suivant l'invention sont les halogénures connus stables en milieu acide comme le chlorure d'étain, le chlorure de zinc, le chlorure de fer et, d'une manière générale, les halogénures des divers métaux habituellement classés parmi les métaux lourds (cf. tableau périodique des éléments dans « Introductory College Chemistry », de H. G. Deming, édité par John Wiley and Sons, Inc.). Cette classe comprend entre autres le chlorure d'aluminium, le chlorure de chrome et le chlorure de nickel, ainsi que le chlorure de cobalt, le chlorure de manganèse et le chlorure de cuivre. Bien que les halogénures de cuivre soient susceptibles de

produire une accélération de la réaction, il est préférable de ne pas faire appel à eux en raison de l'effet nuisible du cuivre sur le caoutchouc « Butyle » à d'autres égards. Les chlorures des métaux lourds constituent la classe préférée d'accélérateurs à utiliser selon l'invention. Toutefois, on peut obtenir une accélération avec d'autres halogénures d'autres métaux, par exemple avec le bromure d'aluminium et l'iodure stannique. Les fluorures, tels que le fluorure d'aluminium, peuvent accélérer la réaction, mais le fluorure d'aluminium n'est pas particulièrement indiqué en raison de son point de fusion élevé et de son pouvoir corrosif. De même, le chlorure d'aluminium n'est pas particulièrement recommandable et, si on l'utilise, il est préférable de ne pas dépasser 1 partie. Parmi les chlorures des métaux lourds, on donne particulièrement la préférence à ceux d'étain, de fer et de zinc. Les halogénures des métaux lourds sont efficaces indépendamment de l'état d'oxydation du métal, et ils sont même efficaces si l'halogénure est partiellement hydrolysé ou n'est qu'un halogénure partiel, comme l'oxychlorure de zinc.

Pour mettre en œuvre l'invention, on peut mélanger ensemble le caoutchouc « Butyle », le diméthylol-phénol et l'halogénure de métal lourd, avec éventuellement les ingrédients additionnels désirés, conformément au procédé ordinairement utilisé dans le malaxage du caoutchouc, à l'aide des appareils utilisés pour le malaxage du caoutchouc, par exemple un malaxeur interne ou un broyeur à cylindres.

Le mélange vulcanisable obtenu à l'aide des ingrédients ci-dessus peut être mis sous la forme désirée par les procédés ordinaires tels que le calandrage, l'extrudage ou le moulage, puis vulcanisé par chauffage, de préférence en milieu clos et sous pression.

Pour fabriquer des objets tels que des sacs de vulcanisation ou des chambres à air, on incorpore généralement dans le mélange une certaine quantité d'une matière de renforcement appropriée, de préférence du noir de carbone. On peut utiliser 20 parties au moins à 100 parties en poids de noir de carbone pour 100 parties de caoutchouc « Butyle », mais on préfère généralement utiliser environ 40 à 80 parties de noir, et mieux 50 à 60. On peut incorporer à volonté dans le mélange *ad libitum* d'autres ingrédients, tels que d'autres charges et adjuvants de traitement.

Le processus de vulcanisation s'effectue convenablement, suivant l'invention, à des températures de 93 °C ou plus, et de préférence à des températures dépassant 150 °C, pendant des temps compris entre 5 minutes et 3 heures, les périodes les plus longues dans l'ordre indiqué étant utilisées avec les températures les plus basses. Les températures préférées de vulcanisation sont comprises entre 160 et 166 °C environ, mais il est parfois

possible d'opérer à des températures plus élevées, par exemple 199-204 °C, à la condition que ces températures élevées ne soient pas maintenues pendant assez longtemps pour provoquer une dégradation thermique de l'objet.

Les exemples suivants illustrent la présente invention avec plus de détails.

*Exemple 1.* — On prépare deux compositions en mélangeant les ingrédients indiqués dans le tableau I, l'une des compositions contenant du chlorure de zinc et l'autre n'en contenant pas. On vulcanise des portions de composition pendant les divers temps indiqués et on évalue les propriétés des compositions vulcanisées ainsi obtenues. Les résultats sont indiqués dans le tableau. Le GR-I 18 est une qualité commerciale de caoutchouc artificiel obtenue par copolymérisation de l'isobutylène et de l'isoprène et contenant environ 2,5 % d'isoprène combiné. L'« Amberol ST-137 » est une résine phénolique commerciale de la classe des diméthylol-phénols; on suppose qu'il est constitué du produit de la réaction d'environ 1 mol de p-octyl-phénol, 2 mol de formaldéhyde et 1 mol d'hydroxyde de sodium, la base étant soigneusement neutralisée après la fin de la condensation. On peut ajouter le chlorure de zinc au caoutchouc « Butyle » sous la forme d'une solution aqueuse concentrée. On malaxe alors le composé à chaud pendant quinze minutes à 113 °C pour chasser l'eau. On refroidit la composition et, après addition de la résine, on la malaxe pendant cinq minutes à 107 °C pour disperser la résine.

(Voir tableau I, page 4.)

Les résultats du tableau I indiquent que la composition I-B contenant le chlorure de zinc subit une forte accélération relativement à la composition I-A qui n'en contient pas. L'usage de chlorure de zinc produit une résistance à la traction élevée et un module élevé en de très courtes durées de vulcanisation. Les résultats de l'essai de fluence à chaud donnés au bas du tableau révèlent un autre avantage important de l'invention, à savoir que les compositions contenant le chlorure de zinc coulent moins sous l'influence d'une application continue d'une tension aux températures élevées. La fluence à chaud est un facteur important pour la détermination de l'utilité d'une composition vulcanisée aux hautes températures, comme c'est le cas des sacs de vulcanisation. Un essai de la fluence à chaud est décrit dans *Industrial and Engineering Chemistry*, novembre 1948, p. 2180.

*Exemple 2.* — Dans cet exemple on compare la vulcanisation au diméthylol-phénol accélérée avec une vulcanisation type au soufre du caoutchouc « Butyle ». Les deux compositions de base du tableau II sont malaxées de manière identique.

(Voir tableau II, page 5.)

[1.094.097]

— 4 —

TABLEAU I

PARTIES EN POIDS		I-A	I-B
GR-1 18.....		100	100
Noir de carbone EPC.....		60	60
Acide stéarique.....		1	1
Chlorure de zinc.....		-	5
Résine ST-137.....		12	12

  

PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177 °C	I-A	I-B
Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	45,15	193
	10'	53,9	182
	15'	123	200
	30'	179	189
	45'	188	195
	60'	196	197
Allongement à la rupture %.....	5'	1100	450
	10'	580	400
	15'	680	380
	30'	630	360
	45'	560	340
	60'	510	300
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	7,35	126
	10'	15,05	131
	15'	37,8	154
	30'	67,2	157
	45'	87,5	182
	60'	101,5	197
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	11,9	-
	10'	43,05	-
	15'	85,55	-
	30'	147	-
	45'	178	-
	60'	192	-
Dureté au duromètre Shore, échelle A.....	5'	53	59
	10'	46	62
	15'	57	64
	30'	61	65
	45'	64	65
	60'	65	65
Fluence à chaud. Allongement % sous tension originale de 3,5 kg/cm <sup>2</sup> à 171 °C et pendant le temps indiqué :			
6 heures.....	15'	13,3	12,2
	30'	43	7
24 heures.....	15'	64	22
	30'	60	18,6
48 heures.....	15'	-	39
	30'	71	33

TABLEAU II

PARTIES EN POIDS		II-A	II-B
GR-1 18 .....		100	100
Noir de carbone SRF .....		35	35
Noir de carbone FEF .....		30	30
Oxyde de zinc .....		3	—
Acide stéarique .....		1	1
Huile minérale .....		25	25
Chlorure de zinc .....		—	5
«Tuex» .....		1,25	—
«Captax» .....		1	—
Résine «ST-137» .....		—	12
Soufre .....		1,25	—

  

PROPRIÉTÉS	VULGANISATION à 177 °C	II-A	II-B
Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	126	106
	10'	132	115
	15'	127	114
	20'	117	117
Allongement .....	5'	790	630
	10'	751	630
	15'	730	640
	20'	600	500
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	25,9	43,4
	10'	36,4	49,35
	15'	37,8	46,9
	20'	35,35	57,75
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	53,55	88,55
	10'	67,2	97,3
	15'	70	95,9
	20'	72,8	109
Dureté .....	5'	45	38
	10'	49	40
	15'	50	40
	20'	49	41
Hystérésis de torsion à 37,7 °C mesurée par la méthode du brevet Gerke 2.118.601 .....	5'	0,211	0,136
	10'	0,193	0,188
	15'	0,180	0,116
	20'	0,197	0,111
Hystérésis de torsion à 141 °C .....	5'	0,132	0,078
	10'	0,132	0,074
	15'	0,128	0,066
	20'	0,132	0,062

Dans le tableau II les valeurs de l'hystérésis présentent le plus grand intérêt en ce qu'elles montrent les avantages tout à fait inattendus produits par l'accélération au chlorure de métal lourd, c'est-à-dire la possibilité d'obtenir une composition vulcanisée d'une hystérésis de torsion inférieure de 35 à 55 % à celle que donne une composition contenant de l'huile vulcanisée au soufre.

*Exemple 3.* — Le tableau III illustre la mise en œuvre de l'invention à l'aide de chlorure de zinc et montre également l'action accélératrice remarquable obtenue à l'aide de chlorure stanneux. Dans la composition III-F, le chlorure stanneux est utilisé à l'état cristallisé (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) et représente l'une des matières accélératrices de choix de l'invention, son usage étant commode et très efficace. Le chlorure

[1.094.097]

— 6 —

stanneux cristallisé peut être ajouté directement à la composition à l'état solide, car il fond à 38 °C environ et il n'est pas nécessaire de le dissoudre dans l'eau. Dans la composition III-D, on ajoute le chlorure stanneux à l'état de solution aqueuse. Les propriétés physiques obtenues quand on ajoute ces cristaux à la composition sont meilleures que si

l'addition est faite en solution aqueuse. Les compositions III-B et III-C, qui contiennent respectivement du sulfate de zinc et du sulfate ferrique, ont été introduites simplement pour montrer que les sulfates des métaux lourds ne produisent pas d'accélération et exercent donc une action totalement différente de celle du chlorure de métal lourd.

TABLEAU III

PARTIES EN POIDS		III-A	III-B	III-C	III-D	III-E	III-F
GR-1 18 .....		100	100	100	100	100	100
Noir de carbone EPC .....		60	60	60	60	60	60
Acide stéarique .....		1	1	1	1	1	1
Sulfate de zinc .....		-	5	-	-	-	-
Sulfate ferrique .....		-	-	5	-	-	-
Chlorure stanneux .....		-	-	-	(1) 5	-	(1) 5
Chlorure de zinc .....		-	-	-	-	5	-
Résine « ST-137 » .....		12	12	12	12	12	12

  

PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177 °C	III-A	III-B	III-C	III-D	III-E	III-F
Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	pas vulc.	pas vulc.	pas vulc.	71,9	176	175
	10'	89,6	-	-	150	191	179
	15'	96,6	(1) 70,7	(1) 66,15	160	197	171
	30'	166	165	136	80,5	195	146
	45'	186	167	161	82,95	200	152
	60'	185	174	176	158	202	142
Allongement .....	5'	-	-	-	160	480	360
	10'	900	-	-	190	460	280
	15'	610	(1) 510	(1) 600	170	460	250
	30'	610	680	710	110	410	180
	45'	590	590	700	160	400	190
	60'	560	540	670	170	360	170
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	-	-	-	-	86,1	122
	10'	18,9	-	-	-	108	-
	15'	29,05	(1) 29,75	(1) 18,9	-	111	-
	30'	59,5	58,1	39,55	-	127	-
	45'	78,75	70	50,05	-	138	-
	60'	89,25	87,5	57,05	-	165	-
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup> .....	5'	-	-	-	-	-	-
	10'	43,85	-	-	-	-	-
	15'	73,85	(1) 70	(1) 51,45	-	-	-
	30'	134	126	94,5	-	-	-
	45'	165	150	124	-	-	-
	60'	176	165	135	-	-	-
Dureté .....	5'	-	-	-	64	57	63
	10'	56	-	-	67	60	66
	15'	62	(1) 60	(1) 48	68	62	68
	30'	62	68	59	69	63	68
	45'	64	71	61	69	64	69
	60'	64	73	61	70	64	71

  

(1) Poreux.  
(2) Ajouté en solution aqueuse.  
(3) Ajouté à l'état cristallisé.

Exemple 4. — Le tableau IV mentionne d'autres résultats illustratifs de l'usage du chlorure stanneux dans les compositions IV-G et IV-H et de l'usage du chlorure de zinc dans les compositions IV-C et IV-D; les compositions IV-E et IV-F illustrent l'usage du

chlorure ferrique et les compositions IV-A et IV-B l'effet accélérateur obtenu à l'aide du chlorure stannique. On notera que le chlorure ferrique est un accélérateur particulièrement bon.

TABLEAU IV

		IV-A	IV-B	IV-C	IV-D	IV-E	IV-F	IV-G	IV-H
GR-1 18.....		100	100	100	100	100	100	100	100
Noir de carbone EPC.....		60	60	60	60	60	60	60	60
Acide stéarique.....		1	1	1	1	1	1	1	1
Résine ST-137.....		12	12	12	12	12	12	12	12
Chlorure stannique.....		1	2	—	—	—	—	—	—
Chlorure de zinc.....		—	—	1	2	—	—	—	—
Chlorure ferrique.....		—	—	—	—	1	2	—	—
Chlorure stanneux.....		—	—	—	—	—	—	1	2
PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177°	IV-A	IV-B	IV-C	IV-D	IV-E	IV-F	IV-G	IV-H
Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup>	5'	57,05	175	157	135	122	197	150	182
	10'	95,55	201	171	157	160	195	171	190
	15'	150	199	181	164	180	196	171	196
	30'	174	185	174	190	182	204	170	182
	45'	190	178	192	188	195	204	191	186
Allongement	5'	760	520	650	550	800	570	700	600
	10'	650	510	600	510	710	520	580	540
	15'	710	470	570	510	680	490	510	470
	30'	630	380	490	480	580	460	490	400
	45'	600	350	490	450	580	430	450	390
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup>	5'	10,36	71,4	46,55	53,55	26,6	78,05	52,15	81,2
	10'	22,4	83,3	66,15	74,2	44,45	87,5	72,45	101
	15'	35,35	101	66,85	89,25	49	110	80,85	114
	30'	54,95	129	89,25	99,4	74,55	127	93	121
	45'	68,6	142	97,3	109	76,65	128	116	140
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup>	5'	30,45	167	119	122	71,75	180	120	158
	10'	63	192	148	152	112	189	153	178
	15'	97,3	—	157	169	128	—	166	—
	30'	137	—	—	—	154	—	—	—
	45'	160	—	—	—	176	—	—	—
Dureté	5'	46	54	56	64	53	56	57	58
	10'	57	58	59	67	56	57	59	60
	15'	58	59	60	66	57	58	60	61
	30'	59	60	60	67	59	59	61	62
	45'	61	62	61	68	60	60	62	63
Fluence à chaud, 6 h., 171°	15'	170	15,9	47,5	29,3	48,8	17,1	—	—
	30'	67,5	11,3	39,6	28,2	43,2	11,4	—	—

V

[1.094.097]

Exemple 5. — On prépare la composition de réserve ci-dessous :

PARTIES EN POIDS	
GR-1 18.....	100
Noir EPC.....	60
Acide stéarique.....	1

On ajoute la résine au malaxeur à froid et on procède à la dispersion pendant cinq minutes à 93 °C. On refroidit alors la composition et on ajoute du chlorure stanneux à des portions de la composition de réserve, dans la quantité indiquée au tableau V. Le chlorure stanneux est ajouté sous forme de cristaux  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Les résultats démontrent la réduction remarquable de la quantité d'agent de vulcanisation que l'on peut obtenir quand on utilise des cristaux de chlorure stanneux à titre d'accélérateur.

TABLEAU V

PARTIES EN POIDS		V-A	V-B	V-C	V-D	V-E
Composition de réserve.....		161	161	161	161	161
Résine ST-137.....		12	12	9	6	4
$\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....		1	2	2	2	2

  

PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177 °C	V-A	V-B	V-C	V-D	V-E
Résistance à la traction $\text{kg/cm}^2$ .....	5'	150	182	155	113	121
	10'	171	190	172	136	140
	15'	171	196	166	125	139
	30'	179	182	164	144	148
	45'	191	186	167	143	146
	60'	188	184	161	145	151
Allongement.....	5'	700	600	520	500	500
	10'	580	540	450	460	450
	15'	510	470	440	400	420
	30'	490	400	380	380	380
	45'	450	390	360	340	340
	60'	420	350	320	320	330
Module 300 % $\text{kg/cm}^2$ .....	5'	52,15	81,2	78	53,2	61,25
	10'	72,45	101	101	75,95	83,3
	15'	80,85	114	105	91	87,5
	30'	93,1	121	127	108	107
	45'	116	140	143	125	128
	60'	128	155	154	133	140
Module 500 % $\text{kg/cm}^2$ .....	5'	120	158	151	113	121
	10'	153	178	—	—	—
	15'	166	—	—	—	—
	30'	—	—	—	—	—
	45'	—	—	—	—	—
	60'	—	—	—	—	—
Dureté.....	5'	57	58	59	59	59
	10'	59	60	62	60	61
	15'	60	61	65	60	63
	30'	61	62	65	62	61
	45'	62	63	66	63	61
	60'	64	63	66	63	64

*Exemple 6.* — Cet exemple est similaire à celui de l'exemple 5, sauf que l'accélérateur utilisé est ici le chlorure ferrique. Le chlorure ferrique constitue un accélérateur particulièrement intéressant, en particulier à l'état de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , car il fond à 38 °C

environ et peut être ajouté directement au mélange caoutchouteux à l'état solide. C'est un accélérateur non seulement très puissant, comme le montrent les résultats du tableau VI, mais il est encore très économique.

TABEAU VI

PARTIES EN POIDS		VI-A	VI-B	VI-C	VI-D	VI-E	VI-F
Composition de réserve.....		161	161	161	161	161	161
Résine ST-137.....		12	9	6	4	2	4
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ .....		2	2	2	2	2	4

  

PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177 °C	VI-A	VI-B	VI-C	VI-D	VI-E	VI-F
Résistance à la traction $kg/cm^2$ .....	5'	161	161	175	173	116	163
	10'	171	191	192	161	130	157
	15'	174	190	189	168	121	150
	30'	155	160	186	178	136	147
	45'	180	176	180	188	134	151
	60'	178	178	131	183	140	150
Allongement.....	5'	370	350	420	410	500	410
	10'	340	400	430	410	500	400
	15'	330	420	400	430	450	370
	30'	290	330	380	410	500	320
	45'	310	330	380	440	500	320
	60'	320	340	270	430	510	360
Module 300 % $kg/cm^2$ .....	5'	130	138	111	93,8	81,55	113
	10'	153	155	133	111	58,8	117
	15'	157	128	130	108	61,6	124
	30'	156	156	132	114	61,95	131
	45'	174	167	140	109	63,7	128
	60'	171	167	—	113	70	128
Module 500 % $kg/cm^2$ .....	5'	—	—	—	—	115	—
	10'	—	—	—	—	129	—
	15'	—	—	—	—	—	—
	30'	—	—	—	—	136	—
	45'	—	—	—	—	133	—
	60'	—	—	—	—	138	—
Dureté.....	5'	60	60	60	58	55	58
	10'	62	62	60	59	56	60
	15'	62	62	60	59	56	60
	30'	62	62	62	60	58	60
	45'	63	63	61	61	58	63
	60'	64	64	59	61	56	63

*Exemple 7.* — Le tableau VII se rapporte à l'application de l'invention comportant l'usage de chlorure d'aluminium (composition VII-A et B), de bromure

d'aluminium (composition VII-C et D), et d'iodure stannique par comparaison avec le chlorure stannique (VII-E) et un témoin (VII-G).

TABLEAU VII

	VII-A	VII-B	VII-C	VII-D	VII-E <sup>(1)</sup>	VII-F <sup>(2)</sup>	VII-G
GR-1 18. ....	100	100	100	100	100	100	100
EPC. ....	60	60	60	60	60	60	60
Acide stéarique. ....	1	1	1	1	1	1	1
AlCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup> . ....	1	2	-	-	-	-	-
AlBr <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup> . ....	-	-	1	2	-	-	-
SnCl <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O <sup>(5)</sup> . ....	-	-	-	-	1,10	-	-
SnI <sub>4</sub> anhydre <sup>(6)</sup> . ....	-	-	-	-	-	2	-
Résine ST-137 <sup>(7)</sup> . ....	6	6	6	6	6	6	6

<sup>(1)</sup> Dissous dans l'eau, ajouté à la composition de réserve avant malaxage à chaud de la résine pendant 10 minutes à 113° pour chasser l'eau.

<sup>(2)</sup> Cristaux broyés en poudre, malaxés à chaud pendant 5 minutes à 65,5 °C pour les disperser.

<sup>(3)</sup> Cristaux broyés en poudre, malaxés à chaud pendant 5 minutes à 140 °C pour les disperser.

<sup>(4)</sup> Ajouté en dernier au malaxeur à froid, malaxé à chaud pendant 5 minutes à 93 °C pour dispersion.

<sup>(5)</sup> L'addition d'halogénure dans les lots E et F a lieu en quantité équimoléculaire.

PROPRIÉTÉS	VULCANISATION à 177 °C	VII-A	VII-B	VII-C	VII-D	VII-E	VII-F	VII-G
Résistance à la traction. ....	5'	111	-	71	101	74,9	113	29,4
	10'	145	88,2	117	125	108	141	64,75
	15'	164	108	128	141	120	162	78,4
Allongement. ....	5'	660	-	750	740	770	480	>1100
	10'	610	700	660	580	710	470	1000
	15'	610	630	670	560	600	500	620
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup> . ....	5'	32,2	-	21	35	21,7	52,85	8,75
	10'	50,05	27,65	40,95	54,95	32,55	79,1	15,75
	15'	57,75	39,2	41,3	63,7	43,05	74,9	25,2
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup> . ....	5'	79,45	-	44,8	71,75	45,15	-	10,5
	10'	123	61,6	88	113	72,8	-	32,55
	15'	135	84	93	120	98	162	56
Dureté. ....	5'	54	-	54	58	53	56	53
	10'	59	53	58	61	56	58	56
	15'	61	60	62	63	60	60	55

REMÈLANGE	VULCANISATION à 177 °C	VII-A	VII-B					VII-G
Résistance à la traction kg/cm <sup>2</sup> . ....	5' <sup>(1)</sup>	72,8	68,25	.....	.....	.....	.....	32,9
	10'	96,25	89,6	.....	.....	.....	.....	64
	15'	121	115	.....	.....	.....	.....	81
Allongement. ....	5' <sup>(1)</sup>	890	900	.....	.....	.....	.....	>1100
	10'	660	640	.....	.....	.....	.....	960
	15'	620	620	.....	.....	.....	.....	800
Module 300 % kg/cm <sup>2</sup> . ....	5' <sup>(1)</sup>	18,9	17,5	.....	.....	.....	.....	8,4
	10'	35,7	28	.....	.....	.....	.....	14
	15'	41,65	39,2	.....	.....	.....	.....	23,8
Module 500 % kg/cm <sup>2</sup> . ....	5' <sup>(1)</sup>	39,55	37,45	.....	.....	.....	.....	14,4
	10'	77	67,2	.....	.....	.....	.....	30,1
	15'	96,25	89,6	.....	.....	.....	.....	49,35
Dureté. ....	5' <sup>(1)</sup>	53	54	.....	.....	.....	.....	48
	10'	52	49	.....	.....	.....	.....	52
	15'	56	55	.....	.....	.....	.....	54

<sup>(1)</sup> Vulcanisé en feuille.

Il résulte de ce qui précède que l'invention fournit un moyen efficace d'accélérer la vulcanisation du caoutchouc « Butyle » par les diméthylol-phénols. L'utilisation des halogénures des métaux lourds à titre d'accélérateurs permet d'obtenir facilement une vulcanisation rapide, donnant en cinq minutes des résistances à la traction de plus de 190 kg/cm<sup>2</sup> à une température de vulcanisation de 177 °C. Il est également possible de réduire fortement la quantité de diméthylol-phénols nécessaire à une bonne vulcanisation. On a obtenu par des vulcanisations de cinq minutes de bonnes propriétés physiques avec une quantité de diméthylol-phénols ne dépassant pas 2 parties en présence d'un halogénure de métal lourd à titre d'accélérateur. Ces compositions vulcanisées obtenues au moyen de faibles proportions de diméthylol-phénols concurrencent nettement, du point de vue économique, les produits vulcanisés au soufre. On peut ainsi tirer parti de la vulcanisation avantageuse au diméthylol-phénol sans supplément de prix. L'invention fournit donc des produits vulcanisés économiques d'une plus longue durée utile, en particulier dans les applications qui comportent une exposition du produit vulcanisé à la vapeur d'eau ou à l'oxygène.

Les produits vulcanisés suivant l'invention peuvent être très avantageusement utilisés dans la fabrication d'objets vulcanisés intéressants tels que des sacs de vulcanisation de types divers, pour pneumatiques neufs ou rechappés, de tuyaux, de courroies, de chambres à air, en particulier destinées aux pneumatiques astreints à un dur service, et dans la fabrication de pneumatiques, particulièrement en ce qui concerne les flancs et les bandes de roulement, ainsi que d'autres objets.

Le procédé suivant l'invention a été décrit en considérant particulièrement l'usage d'halogénures de métaux lourds à l'effet d'accélérer la vulcanisation du caoutchouc « Butyle » à l'aide de diméthylol-phénols de manière à obtenir une vulcanisation

sensiblement complète du caoutchouc « Butyle ». Il doit être toutefois entendu que l'effet accélérateur des halogénures des métaux lourds sur la réaction entre le diméthylol-phénol et le caoutchouc « Butyle » peut être mise à profit également dans les cas où l'on désire n'effectuer qu'une modification partielle ou limitée du caoutchouc « Butyle » par le diméthylol-phénol. Ce résultat peut alors être obtenu en moins de temps ou à plus faible température en utilisant comme accélérateur un halogénure de métal lourd, conformément à l'invention. Ainsi, la réaction partielle entre le caoutchouc « Butyle » et des quantités limitées de diméthylol-phénols par exemple 0,2 à 2,5 parties pour 100 parties de caoutchouc « Butyle » effectuée à des températures de 93 à 204 °C pendant cinq à quarante-cinq minutes peut être effectivement accélérée par la présence d'une petite quantité d'un halogénure de métal lourd, comme on l'a dit. Le caoutchouc « Butyle » ayant partiellement réagi avec le diméthylol-phénol et le procédé de fabrication de ce caoutchouc sont décrits plus en détail dans la demande de brevet aux États-Unis d'Amérique, n° 290.344 du 27 mai 1952.

#### RÉSUMÉ

1° Procédé de vulcanisation du caoutchouc « Butyle » par chauffage dudit caoutchouc en mélange avec un diméthylol-phénol, ledit procédé étant caractérisé par le fait que la vulcanisation est effectuée en présence d'un halogénure d'un métal lourd en quantité suffisante pour accélérer la vulcanisation.

2° Caoutchouc « Butyle » modifié chimiquement résultant de la réaction dudit caoutchouc avec un diméthylol-phénol en présence d'un halogénure de métal lourd à titre d'accélérateur.

Société dite : UNITED STATES RUBBER COMPANY.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY et BLUNDELL.

