

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 20986

⑤④ Nouveaux agents antiozone pour élastomères et compositions élastomériques comprenant ces agents.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 K 5/36, 5/21, 5/34; C 08 L 7/00, 9/00.

②② Date de dépôt..... 26 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 2-4-1982.

⑦① Déposant : Société dite : VULNAX INTERNATIONAL LTD., résidant en France.

⑦② Invention de : Guy Bertrand, Ghislain Emin, Daniel Michelet et Gérard Roussel.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

NOUVEAUX AGENTS ANTIOZONE POUR ELASTOMERES ET
COMPOSITIONS ELASTOMERIQUES COMPRENANT CES AGENTS

La présente invention concerne de nouveaux agents antiozone
05 pour les polymères naturels ou synthétiques sensibles à l'action de
l'ozone, et plus spécialement pour les élastomères vulcanisables, ainsi
que les compositions à base de tels élastomères contenant ces nouveaux
agents antiozone.

Il est bien connu que certains polymères, et plus
10 particulièrement les vulcanisats d'élastomères incomplètement saturés,
sont très sensibles à l'action de l'ozone. Parmi ces élastomères on peut
citer : le caoutchouc naturel, les copolymères butadiène-styrène ou
butadiène-acrylonitrile, les polydiènes comme par exemple les
polybutadiènes et les polyisoprènes. Cette sensibilité à l'ozone se
15 retrouve aussi, quoiqu'atténuée, dans les élastomères de type particulier
comme les polychloroprènes ou encore les copolymères butadiène-isoprène.

L'action dégradante spécifique de l'ozone affecte les
vulcanisats lorsqu'ils sont soumis à une contrainte physique. Lorsque
cette condition est remplie, l'action dégradante se manifeste par
20 l'apparition de craquelures de surface orientées perpendiculairement à
l'axe de l'effort appliqué. Si cet effort subsiste, les craquelures se
développent en profondeur et peuvent causer la rupture complète des
vulcanisats. Cette attaque est évidemment fonction d'un certain nombre de
paramètres tels que le type d'élastomère, la concentration en ozone, la
25 température, la durée de l'exposition, la valeur de la contrainte.

L'air atmosphérique contient une quantité non négligeable
d'ozone, variable suivant les points géographiques considérés, et la
plupart des articles en élastomères vulcanisés sont normalement soumis à
des contraintes. On voit donc l'intérêt qu'il y a à protéger ces
30 élastomères vulcanisés pour en éviter une altération trop rapide.

De nombreux agents de protection antiozone ont été préconisés.
Parmi ceux-ci les premiers employés ont été des cires micro-cristallines
qui, par exudation, forment un écran protecteur à la surface des
élastomères vulcanisés. Cette barrière physique est efficace tant que le
35 film formé n'est pas rompu par un phénomène extérieur. Aussi ce mode de

protection, excellent dans des conditions statiques, devient-il inopérant lorsque les élastomères vulcanisés sont soumis à un effort dans des conditions dynamiques.

Le brevet français n° 1 156 464 enseigne l'utilisation comme
05 agents antiozone dans les élastomères de différents composés comprenant notamment les paraphénylènediamines substituées et les dérivés obtenus par condensation de la paraphénylènediamine avec l'acétone. Ces composés ont des propriétés antiozone intéressantes puisqu'ils protègent les élastomères vulcanisés soumis à une contrainte aussi bien à l'état
10 statique qu'à l'état dynamique.

Le principal inconvénient de ces agents antiozone réside dans leur pouvoir colorant et tachant qui en exclut l'emploi dans certains domaines d'utilisation des élastomères vulcanisés.

On a également préconisé l'usage des thiourées comme agents de
15 protection des vulcanisats contre l'action de l'ozone. Ainsi le brevet français n° 1 205 647 enseigne l'utilisation de thiourées portant des substituants hydrocarbonés. Le brevet américain n° 2 822 412 décrit l'utilisation d'acylthiourées comme agents antiozone dans les caoutchoucs naturels ou synthétiques. Les thiourées manifestent parallèlement à une
20 action antiozone efficace un caractère très accélérateur de la vulcanisation des élastomères. Cette dernière particularité représente un inconvénient important, car elle réduit notablement la durée pendant laquelle l'élastomère qui contient la thiourée peut être mis en forme et elle empêche une bonne homogénéisation des différents constituants de la
25 composition élastomérique, ce qui par voie de conséquence conduit à de moins bonnes propriétés du produit final.

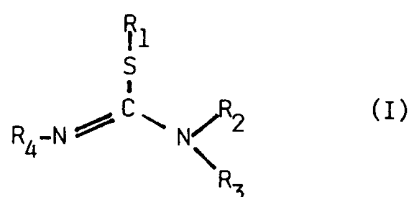
Il a maintenant été trouvé de manière inattendue, et cela constitue un objet de la présente invention, que les isothiourées (appelées parfois pseudothiourées) procurent une protection efficace
30 contre l'action de l'ozone, tout en n'ayant pratiquement pas d'effet accélérateur de la vulcanisation et aucun effet colorant ou tachant.

Par la suite on désignera par radicaux alkyles inférieurs des radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 4 atomes de carbone (méthyle, éthyle, propyle, butyle), par radicaux alkylènes inférieurs des
35 radicaux divalents aliphatiques saturés, linéaires ou ramifiés, ayant de

1 à 4 atomes de carbone (méthylène, éthylène, triméthylène, isopropylène, tétraméthylène...), par radicaux alkoxy inférieurs des radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone (méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy) et par radicaux alkényles inférieurs des radicaux
 05 linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 4 atomes de carbone (vinyle, allyle, propényle-1, butényles).

Plus précisément un objet de l'invention consiste en de nouveaux agents antiozone pour élastomères, caractérisés en ce que ce sont des isothiourées de formule générale (I) :

10



15 dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone, tel que par exemple les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, pentyles, hexyles, octyles, dodécyles, octadécyles, eicosyles, tétracosyles, heptacosyles, triacontyles.
- . un radical alkényle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 30 atomes de carbone, tel que par exemple les radicaux vinyle, propène-1 yle, allyle, isopropényle, butényles, pentényles, hexényles, octényles, dodécényles, octadécényles, eicosényles, tétracosényles, heptacosényles, triacontényles.
- . un radical aryle ou un radical aralkyle dont la partie non cyclique comporte de 1 à 6 atomes de carbone, le cycle aryle de ces radicaux pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux ou atomes, inertes dans les conditions de mise en oeuvre des composés de
 30 formule (I), tels que les radicaux hydroxyle, nitro, alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, alkényle ayant 2 à 6 atomes de carbone, alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, hydroxycarbonyle et alkoxy-carbonyle ayant 2 à 5 atomes de carbone, et les atomes
 35 d'halogène. A titre d'exemples de tels radicaux, on peut citer les

- radicaux phényle, benzyle, phénéthyle, phénylhexyle, tolyle, xylyle, méesityle, hydroxy-2 phényle, hydroxy-4 phényle, hydroxy-4 benzyle, hydroxy-4 phénéthyle, chloro-2 phényle, bromo-2 phényle, nitro-4 phényl, hydroxycarbonyl-4 phényle, hydroxycarbonyl-4 benzyle, méthoxycarbonyl-4 phényle, butyl-4 phényle, hexyl-4 phényle, isopropényl-4 phényle, (hexène-3 yl)-4 phényle.
- 05 un radical cycloalkyle ou un radical cycloalkylalkyle dont la partie non cyclique comporte de 1 à 6 atomes de carbone, les cycles ayant de 5 à 12 atomes de carbone et pouvant être substitués par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués précédemment. A titre d'exemples de tels radicaux on peut citer les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, hydroxy-3 cyclopentyle, nitro-4 cyclohexyle, chloro-4 cyclohexyle, cyclohexyléthyle, cyclohexylhexyle, cyclopentyléthyle, méthyl-4 cyclohexyle, tertio-butyl-4 cyclohexyle.
- 10
- 15 - R_1 et R_4 , identiques ou différents, représentent également un radical hétérocyclique comportant un hétérocycle saturé ou insaturé ayant 5 ou 6 atomes, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués précédemment et étant lié aux hétéroatomes soit par un lien valentiel simple, soit par l'intermédiaire d'un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant 1 à 6 atomes de carbone. A titre d'exemples de tels radicaux on peut citer les radicaux pyrrolyle, pyrrolinyle, pyrrolidinyle, pyrazolyle, pyrazolinyle, pyrazolidinyle, dihydro-1,4 pyridyle, tétrahydropyridyle, pipéridyle, pyrazinyle, dihydro-1,4 pyrazinyle, pipérazinyle, imidazolyle, imidazolinyle, imidazolidinyle, pyrannyle, furyle, pyrimidinyle, isothiazolyle, isoxasolyle, morpholinyle, dihydro-3,6 pyrimidinyle, tétrahydro-3,4,5,6 pyrimidinyle, triméthyl-4,6,6 pyrimidinyle, morpholinyléthyle, pipéridylhexyle, thiényle.
- 20
- 25
- 30 - R_1 représente également un radical dialkylamino
- $\begin{array}{l} \text{R}_5 \\ \diagdown \text{N} \\ \diagup \text{R}_6 \end{array}$ dans la formule duquel R_5 et R_6 identiques ou
- 35 différents représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de

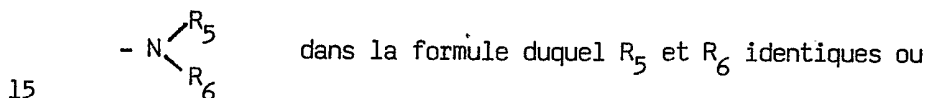
1 à 6 atomes de carbone. A titre de tels radicaux, on peut citer les radicaux diméthylamino, diéthylamino, dibutylamino, dihexylamino.

- l'un des radicaux R_2 ou R_3 représente également un atome d'hydrogène,
- 05 - les radicaux R_2 et R_3 peuvent former ensemble et avec l'atome d'azote auquel il sont liés un hétérocycle, saturé ou comportant une ou deux insaturations, comprenant outre l'atome d'azote précité éventuellement un ou deux hétéroatomes tels que les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un
- 10 ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués précédemment ; à titre d'exemples de tels hétérocycles, on peut citer le pyrrole, la pyrroline, la pyrrolidine, le pyrazole, la pyrazoline, la pyrazolidine, la dihydro-1,4 pyrazine, la tétrahydropyridine, la pipéridine, la
- 15 pyridazine, la morpholine, le dihydro-2,3 isoxazole, le dihydro-2,3 isothiazole, l'imidazole.
- les radicaux R_2 et R_4 ou R_3 et R_4 peuvent former ensemble et avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont respectivement liés et l'atome de carbone lié à ces deux atomes d'azote, un hétérocycle à 5 ou
- 20 6 atomes, cet hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes précédemment indiqués. A titre d'exemples de tels hétérocycles, on peut citer la dihydro-3,6 pyrimidine, la tétrahydro-3,4,5,6 pyrimidine, l'imidazole, le dihydro-4,5 imidazole, la méthyl-4 dihydro-3,6 pyrimidine, la
- 25 triméthyl-4,6,6 pyrimidine, le diméthyl-4,5 dihydro-4,5 imidazole.

Les agents antiozone que l'on préfère dans le cadre de la présente invention sont les isothiourées de formule générale (I) dans laquelle :

- les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents
- 30 représentent :
 - . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyles, butyles, pentyles, hexyles, octyles, dodécyles,
 - . un radical alkényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de
 - 35 carbone, tels que les radicaux vinyle, propényles, butényles,

- hénényles, octényles, dodécényles,
- . un radical phényle, un radical benzyle ou un radical phénéthyle dans lesquels le cycle benzénique peut comporter 1 ou 2 substituants tels que des atomes de chlore ou de brome, des radicaux alkyles inférieurs, alkényles inférieurs, alkoxy inférieurs, hydroxyle et nitro,
 - . un radical cyclohexyle ou cyclopentyle, un radical cyclohexylalkyle ou cyclopentylalkyle dans la formule desquels la partie non cyclique comporte 1 ou 2 atomes de carbone, la partie cyclanique de ces différents radicaux pouvant comporter 1 ou 2 substituants tels que ceux indiqués ci-avant,
- le radical R_1 représente également :



différents représentent un radical alkyle inférieur, ou forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle, saturé ou comportant 1 ou 2 doubles liaisons, ayant soit 4 ou 5 atomes de carbone, soit 3 ou 4 atomes de carbone et un deuxième hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène et le soufre.

L'hétérocycle peut éventuellement comporter 1 ou 2 substituants tels que ceux indiqués précédemment pour les cycles benzénique, cyclohexyle et cyclopentyle. A titre d'exemples d'un tel radical hétérocyclique on peut citer les radicaux pyrrolyle-1, pyrrolinyle-1, pyrrolidinyle-1, dihydro-1,4 pyridyle, pipéridinyle-1, morpholinyle-4, dihydro-2,3 isoxasolyle-2, pyrazolyle-1, pyrazolinyle-1, pyrazolidinyle-1, dihydro-1,4 pyrazinyle-1, pipérazinyle-1, dihydro-3,6 pyrimidinyle-3, dihydro-2,5 pyridazinyle-2, dihydro-2,3 isothiazolyle-2.

- l'un des symboles R_2 ou R_3 représente également un atome d'hydrogène,
- R_2 et R_3 peuvent également former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle ayant 5 ou 6 atomes, ledit hétérocycle, saturé ou comportant une ou deux doubles liaisons, pouvant comprendre outre les atomes de carbone et l'atome d'azote précité, soit un atome d'azote, soit un atome d'oxygène, soit un atome de soufre, et

pouvant comporter 1 ou 2 des substituants indiqués précédemment. A titre d'exemples d'un tel hétérocycle on peut citer le pyrrole, la pyrroline, la pyrrolidine, le pyrazole, la pyrazoline, la pyrazolidine, la dihydro-1,4 pyridine, la tétrahydropyridine, la pipéridine, la dihydro-1,4 pyrazine, la dihydro-3,6 pyrimidine, la dihydro-1,4 pyridazine, la morpholine, le dihydro-2,3 isoxazole, le dihydro-2,3 isothiazole, l'imidazole,

05 - R_2 et R_4 ou R_3 et R_4 peuvent former ensemble et avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont respectivement liés et l'atome de
10 carbone situé entre ces deux atomes d'azote, un cycle imidazole, dihydro-4,5 imidazole, dihydro-3,6 pyrimidine, tétrahydro-3,4,5,6 pyrimidine, ledit cycle pouvant comporter 1 à 6 substituants tels que les radicaux alkyles inférieurs, alkoxy inférieurs, alkényles inférieurs, hydroxyle et les atomes de chlore et de brome.

15 De manière encore préférée les agents antiozone que l'on utilise sont les isothiourées de formule générale (I) dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents représentent :
 - . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
 - 20 . un radical alkényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
 - . un radical phényle, un radical benzyle,
 - . un radical cyclohexyle,
 - R_1 représente un radical morpholinyl-4
- 25 - R_2 et R_4 ou R_3 et R_4 peuvent former ensemble et avec les 2 atomes d'azote auxquels ils sont liés et l'atome de carbone situé entre ces 2 atomes d'azote un cycle dihydro-3,6 pyrimidine pouvant comporter 1 à 6 substituants alkyles inférieurs.

30 Parmi les nouveaux agents antiozone de formule générale (I), on peut citer tout particulièrement :

- la N,N,N'-tributyl S-méthyl isothiourée,
- la N,N,N'-tributyl S-(méthyl-2 propène-2 yl)isothiourée,
- la N,N,N'-triméthyl S-benzyl isothiourée,
- la N,N,N'-tributyl S-benzyl isothiourée,
- 35 - la N,N,N'-triéthyl S-benzyl isothiourée,

- la N,N,N'-tributyl S-morpholinyl-4 isothiourée,
- la butyl-3 triméthyl-4,6,6 méthylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
- la butyl-3 triméthyl-4,6,6 butylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
- la butyl-3 triméthyl-4,6,6 (méthyl-2 propène-2 yl mercapto)-2
- 05 dihydro-3,6 pyrimidine,
- la butyl-3 triméthyl-4,6,6 benzylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
- la butyl-3 triméthyl-4,6,6 (morpholinyl-4 mercapto)-2 dihydro-3,6
- pyrimidine.

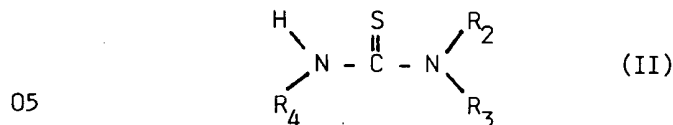
D'une manière générale les isothiourées ne doivent pas
10 présenter une volatilité trop importante dans les conditions de
température auxquelles elles seront soumises dans le cadre de leur
utilisation comme agents antiozone.

C'est ainsi notamment qu'il est souhaitable que le point
d'ébullition de l'isothiourée utilisée soit supérieur aux températures
15 que l'on atteint lors du mélange des différents constituants des
compositions élastomériques (généralement 100 à 120°C) ou aux
températures auxquelles est effectuée la vulcanisation (120 à 200°C
généralement). On mettra donc en oeuvre de préférence des isothiourées
dont le point d'ébullition est au moins égal à 120°C.

20 D'autre part la solubilité de ces isothiourées dans les
élastomères doit être suffisante pour que leur activité antiozone se
manifeste de manière homogène. Cette solubilité augmentant généralement
avec la condensation en carbone des radicaux R_2 , R_3 et R_4 de la
formule générale (I), on tendra à avoir une efficacité antiozone plus
25 grande lorsqu'au moins une partie de ces radicaux auront une condensation
en carbone égale ou supérieure à 4. Cela ne signifie aucunement que des
isothiourées dont la formule comporte des radicaux à moindre condensation
en carbone seront inactives, mais simplement que leur efficacité peut
être plus faible que celle de composés homologues supérieurs. Cependant,
30 inversement, on utilise rarement des isothiourées dans la formule
desquelles la totalité ou la majorité des radicaux R_1 , R_3 et R_4
possèdent plus de 10 atomes de carbone.

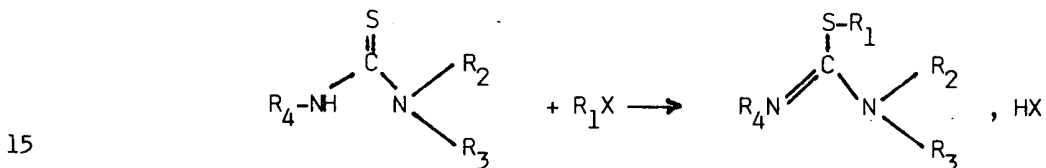
Les isothiourées utilisées dans l'invention comme nouveaux
agents antiozone sont des produits connus en soi, qui peuvent être
35 préparés par toute méthode connue. Un mode habituel de préparation de

tels composés consiste à faire réagir la thiourée correspondante de formule générale (II) :



dans laquelle les symboles R_2 , R_3 et R_4 ont les significations données précédemment,

avec un halogénure de formule R_1X , X étant un atome d'halogène, le plus souvent de chlore, de brome ou d'iode et R_1 ayant les significations
10 souvent de chlore, de brome ou d'iode et R_1 ayant les significations données précédemment, selon la réaction suivante :



En pratique on dissout la thiourée dans un solvant tel que par exemple l'acétone ou le méthanol. La concentration de la solution ainsi obtenue peut varier dans de larges limites.

20 On a habituellement de 150 à 300 grammes de thiourée par litre de solution.

On ajoute alors sous agitation l'halogénure R_1X , soit en quantité stoechiométrique par rapport à la thiourée, soit en excès, en fonction de sa plus ou moins grande réactivité.

25 Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à disparition complète de la thiourée ; cette disparition est contrôlée en cours de réaction, par exemple en effectuant des prélèvements périodiques que l'on dose par chromatographie en couche mince. La durée de la réaction varie notamment en fonction de la nature de X (les dérivés iodés réagissent plus
30 rapidement que les dérivés bromés et les dérivés chlorés).

La masse réactionnelle obtenue est concentrée sous pression réduite, puis est reprise par un mélange eau-solvant non miscible à l'eau tel que l'oxyde de diéthyle. Ensuite la phase aqueuse obtenue est séparée par décantation et neutralisée (par exemple à l'aide de solutions
35 aqueuses de soude, de potasse ou d'ammoniaque). L'isothiourée ainsi

libérée est extraite à l'aide d'un solvant organique non miscible à l'eau comme l'oxyde de diéthyle ou le chlorure de méthylène. Elle est ensuite séparée dudit solvant organique, le plus souvent par évaporation de celui-ci sous pression réduite.

05 Les rendements molaires en isothiourée par rapport à la thiourée de départ varient en général de 70 % à 95 % selon les composés.

Les thiourées servant à préparer les isothiourées dans le mode de préparation décrit ci-avant peuvent elles-mêmes être obtenues par des procédés divers. On peut se référer par exemple aux procédés décrits dans
10 l'article des Chemical Reviews de 1955, pages 181 et suivantes.

Un autre objet de la présente invention concerne les compositions élastomériques contenant une ou plusieurs isothiourées.

Les isothiourées peuvent être utilisées en quantités variables, notamment en fonction de leur solubilité dans les compositions
15 élastomériques et de leur masse moléculaire, pour la protection contre l'ozone des élastomères naturels ou synthétiques comportant des doubles liaisons éthyléniques, tels que le caoutchouc naturel, les polydiènes comme les polybutadiènes et les polyisoprènes, les copolymères à base de butadiène et/ou d'isoprène, comme les copolymères butadiène/styrène,
20 butadiène/isoprène et butadiène/acrylonitrile.

En général on peut aller jusqu'à environ 10 % en poids d'isothiourée par rapport à l'élastomère lorsque celui-ci doit subir le contact avec des atmosphères très chargées en ozone. De manière courante on utilise au moins 0,5 % en poids d'isothiourée par rapport à
25 l'élastomère. De manière préférée le pourcentage pondéral d'isothiourée par rapport à l'élastomère est compris entre 1 % et 5 %.

Les compositions élastomériques, dans lesquelles sont incorporées les isothiourées comme agents antiozone, sont des mélanges très complexes qui, outre l'élastomère, comportent de très nombreux
30 ingrédients tels que des charges comme le kaolin, le noir de carbone, la craie et la terre de diatomées, des plastifiants comme des huiles, des agents vulcanisants dont le plus courant est le soufre, un accélérateur ou un mélange d'accélérateurs de vulcanisation comme les benzothiazylsulfénamides, des activateurs comme l'acide stéarique et
35 l'oxyde de zinc, des agents antioxydants, des pigments. La préparation

des compositions élastomériques contenant les isothiourées s'effectue selon les méthodes habituelles utilisées dans ce domaine industriel.

On peut par exemple effectuer les mélanges à l'aide d'un mélangeur du type mélangeur interne ou du type mélangeur à cylindres, ou encore faire les mélanges en utilisant successivement ces deux types de mélangeurs. Dans ce dernier cas on peut tout d'abord charger à froid dans un mélangeur interne l'élastomère, puis une partie ou la totalité des charges sous agitation. Tout en poursuivant l'agitation, on introduit alors les autres ingrédients à l'exception des antioxydants, des agents de vulcanisation, des accélérateurs de vulcanisation et des isothiourées. En général le mélange provoque une élévation de température à l'intérieur du mélangeur ; fréquemment la température interne est voisine de 100° à 120°C. Ce premier mélange est alors repris dans un mélangeur ouvert du type mélangeur à cylindres et généralement chauffé vers 50° à 70°C avant l'incorporation des autres ingrédients. Après homogénéisation du mélange et certaines opérations éventuelles de mise en forme, on peut procéder à la vulcanisation qui se fait habituellement à une température comprise entre 120°C et 200°C.

Dans les exemples suivants qui sont donnés à titre illustratif de l'invention les pourcentages sont donnés en poids sauf mention contraire.

EXEMPLES 1 à 4 :

Le mélange d'essai est constitué des ingrédients suivants :

| | | |
|----|--|---------|
| | - caoutchouc naturel | 100 |
| 25 | - noir de carbone N 330 | 50 |
| | - goudron de pin | 3 |
| | - oxyde de zinc | 5 |
| | - acide stéarique | 2 |
| | - soufre | 1,5 |
| 30 | - N-cyclohexyl-2 benzothiazylsulfénamide | 0,5 |
| | - produit antiozone | 0 ou 2. |

Le mélange est préparé dans un mélangeur interne où l'on incorpore les ingrédients de la façon suivante :

| | | |
|----|---------------|------------------------------|
| | - Temps 0 | Caoutchouc naturel |
| 35 | - à 2 minutes | la moitié du noir de carbone |

- à 3 minutes l'autre moitié du noir de carbone, l'oxyde de zinc, le goudron de pin
- à 4,5 minutes l'acide stéarique
- à 6,5 minutes fin - déchargement du mélange.

05 Le mélange est repris sur mélangeur ouvert et calandré sous forme d'une feuille de 2 à 5 mm d'épaisseur.

On prépare alors des échantillons d'un poids donné.

Le lendemain, chaque échantillon est repris sur mélangeur ouvert dont la température a été réglée à $60 \pm 5^\circ\text{C}$. On incorpore alors le
10 soufre, le N-cyclohexyl-2 benzothiazylsulfénamide et l'agent antiozone à tester. On homogénéise le mélange en effectuant des coupes de la feuille sur les cylindres. On effectue ensuite 6 passages avec un écartement des cylindres de 2/10e à 3/10e de millimètre.

Sur les mélanges crus obtenus, on mesure les caractéristiques
15 de vulcanisation à 153°C à l'aide d'un rhéomètre à disque oscillant, qui permet d'enregistrer l'évolution du couple résistant, au maximum d'amplitude de l'oscillation, en fonction de la durée de chauffage. Des courbes obtenues on déduit trois valeurs caractéristiques :

- le temps de fixation, qui caractérise un début net de la
20 vulcanisation et que nous avons défini comme le temps au bout duquel le couple résistant a augmenté de 0,4 Newton-mètre (Nm) (nommé $t_{0,4}$).

- le temps optimal de vulcanisation, qui caractérise le moment où la vulcanisation est pratiquement terminée, et que nous avons défini comme le temps au bout duquel le couple résistant a atteint 90 % de sa
25 valeur maximale (nommé t_{90}).

- le couple maximal obtenu (nommé CM) en Newton-mètre.

Ces mélanges sont vulcanisés à 153°C , sous forme de plaques de 2 mm d'épaisseur pendant la durée optimale déterminée précédemment (t_{90}). Puis on découpe dans ces plaques des éprouvettes de section utile
30 2 x 5 mm qui sont installées dans un relaxomètre à atmosphère d'air sec à température ambiante (23°C environ) dont la concentration en ozone peut être réglée à volonté.

Pendant une durée de 48 h les éprouvettes sont soumises, dans le relaxomètre, à un allongement de 20 %, en absence d'ozone, de manière
35 à faire disparaître la plus grande part de la relaxation d'origine

mécanique. Cet allongement est obtenu grâce à des butées réglables qui, lorsqu'elles sont en contact, ferment un circuit électrique. Après le temps requis de mise sous tension préalable, on détermine la charge minimale (P) qui permet de rompre le contact entre les butées. On suspend
05 alors une charge égale à 0,86 P, puis, simultanément, on règle la concentration en ozone dans le relaxomètre à 50 parties pour cent millions en volume et démarre des compteurs horaires, précédemment remis à 0, qui ne s'arrêteront, automatiquement, que lorsque le contact
10 électrique, établi par les butées, sera rompu. On pourra lire alors le temps (T 20) au bout duquel la relaxation des éprouvettes allongées de 20 %, due cette fois essentiellement aux craquelures faites par l'ozone, sera de 14 % de la valeur initiale de la tension. Ce taux de relaxation a été choisi de manière à ce qu'il soit sensiblement équivalent à celui que
15 provoquerait la destruction totale d'une couche superficielle de 0,1 mm d'épaisseur. A la fin de l'essai les craquelures observées pourraient être qualifiées de fines ou moyennes, mais le procédé retenu est objectif et beaucoup plus précis qu'une simple évaluation visuelle.

Les mesures sont effectuées à une température d'environ 23°C d'une part sur une composition ne contenant pas d'agent antiozone
20 (témoin) et d'autre part avec :

exemple 1 : 2 % de N,N,N'-tributyl S-méthylisothiourée

exemple 2 : 2 % de N,N,N'-tributyl S-(méthyl-2 propène-2 yl)isothiourée

exemple 3 : 2 % de N,N,N'-tributyl S-benzyl isothiourée

exemple 4 : 2 % de N,N,N'-tributyl S-(morpholinyl-4)isothiourée.

25 Le tableau 1 ci-après récapitule les résultats obtenus.

30

35

TABLEAU 1

| | : ESSAIS | : t + 0,4 | : t 90 | : CM | : T 20 | : |
|----|------------------------|-----------|-----------|----------|-------------|---|
| 05 | : | : (en mn) | : (en mn) | : en N-m | : en heures | : |
| | :Témoïn T ₁ | : 5,0 | : 10 | : 7,7 | : 15 | : |
| | :Exemple 1 | : 4,0 | : 8,5 | : 8,4 | : 38 | : |
| 10 | :Exemple 2 | : 4,0 | : 8,25 | : 7,9 | : 50 | : |
| | :Exemple 3 | : 4,5 | : 9 | : 8,0 | : 35 | : |
| | :Exemple 4 | : 3,5 | : 7 | : 11,0 | : 35 | : |
| | : | : | : | : | : | : |

EXEMPLES 5 à 9 :

- 15 Dans les mêmes conditions que celles décrites dans les exemples précédents on prépare des mélanges ayant la même composition que dans les exemples 1 à 4 à l'exception de l'agent antiozone incorporé qui est :
- exemple 5 : 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 méthylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - 20 - exemple 6 : 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 butylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - exemple 7 : 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 (méthyl-2 propène-2 yl mercapto)-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - exemple 8 : 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 benzylmercapto-2 dihydro-3,6
 - 25 pyrimidine,
 - exemple 9 : 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 (morpholinyl-4 mercapto)-2 dihydro-3,6 pyrimidine,

On soumet les éprouvettes préparées comme dans les exemples 1 à 4 au test également décrit dans ces exemples. Le tableau 2 ci-après

30 récapitule les résultats obtenus.

TABLEAU 2

| | ESSAIS | t + 0,4 (en mn) | t 90 (en mn) | CM en N-m | T 20 en heures |
|----|------------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| 05 | | | | | |
| | :Témoïn T ₂ | 5,0 | 10,5 | 7,8 | 12 |
| | :Exemple 5 | 4,5 | 8,5 | 6,8 | 20 |
| 10 | :Exemple 6 | 4,75 | 8,5 | 7,2 | 21 |
| | :Exemple 7 | 5,0 | 8,5 | 7,2 | 24 |
| | :Exemple 8 | 5,0 | 9 | 7,4 | 27 |
| | :Exemple 9 | 3,5 | 6,5 | 10,5 | 28 |

15

EXEMPLES 10 et 11 :

On prépare des mélanges ayant la même composition que dans les exemples 1 à 4 en opérant dans les mêmes conditions, mais en changeant l'agent antiozone incorporé.

- 20 - exemple 10 : 2 % de N,N,N'-triméthyl S-benzylisothiourée,
 - exemple 11 : 2 % de N,N,N'-triéthyl S-benzylisothiourée,

Les éprouvettes préparées comme dans les exemples 1 à 4 sont soumises au test également décrit dans ces exemples ; les résultats sont récapitulés dans le tableau 3 ci-après dans lequel figure aussi les
 25 résultats obtenus avec une composition témoin ne comportant pas d'agent antiozone.

30

35

TABLEAU 3

| | ESSAIS | t + 0,4 (en mn) | t 90 (en mn) | CM en N-m | T 20 en heures |
|----|------------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| 05 | | | | | |
| | :Témoïn T ₃ | 5 | 10 | 7,8 | 13 |
| | :Exemple 10 | 3,4 | 6,4 | 9,2 | 14 |
| 10 | :Exemple 11 | 4,2 | 7,0 | 8,8 | 22 |
| | | | | | |

ESSAIS COMPARATIFSEssai A :

15 On prépare des mélanges de même composition que dans les exemples 1 à 4 en opérant dans les mêmes conditions ; ces mélanges diffèrent des précédents uniquement par l'agent antiozone incorporé.

Deux échantillons contenant chacun 2 % de N-isopropylphénylparaphénylènediamine (IPPD), qui est un agent antiozone colorant et tachant d'usage courant, sont testés dans les conditions
20 décrites dans les exemples 1 à 4.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 4 ci-après.

Essai B :

On opère comme pour l'essai A, mais l'agent antiozone incorporé
25 est constitué par 2 % de tributylthiourée qui est la thiourée à partir de laquelle sont préparées les isothiourées testées dans les exemples 1 à 4.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 4 ci-après.

Essai C :

On opère comme pour l'essai A, mais l'agent antiozone incorporé
30 est constitué par 2 % de butyl-3 triméthyl-4,6,6 thiono-2 tétrahydro-1,2,3,6 pyrimidine qui est la thiourée à partir de laquelle sont préparées les isothiourées testées dans les exemples 5 à 9.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 4 ci-après.

TABLEAU 4

| | ESSAIS | t + 0,4 (en mn) | t 90 (en mn) | CM en N-m | T 20 en heures |
|----|---------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| 05 | | | | | |
| | :Essai A 1) | 4,75 | 9,0 | 7,6 | 35 |
| | : 2) | 4,75 | 9,5 | 7,7 | 35 |
| 10 | :Essai B | 2,5 | 6,0 | 9,3 | 80 |
| | :Essai C | 2,5 | 5,0 | 9,0 | 31 |

On note que les thiourées ont un effet d'accélération de la vulcanisation plus intense que les isothiourées correspondantes (voir les tableaux 1, 2 et 3 où se trouvent également les essais témoins sans agent antiozone).

Les isothiourées ont un effet sur la vulcanisation et une action antiozone qui peuvent être comparées à ceux de l'IPPD, mais elles ne présentent pas le caractère colorant et tachant de ce dernier composant.

25

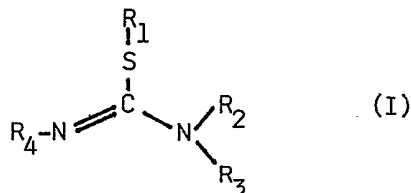
30

35

REVENDEICATIONS

1°) Nouveaux agents antiozone pour élastomères vulcanisables caractérisés en ce que ce sont des isothiourées de formule générale :

05



10 dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié ayant de 1 à 30 atomes de carbone,
- . un radical alkényle, linéaire ou ramifié ayant de 2 à 30 atomes de

15

- . un radical aryle ou un radical aralkyle dont la partie non cyclique comporte de 1 à 6 atomes de carbone, le cycle aryle de ces radicaux pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux ou atomes, inertes dans les conditions de mise en oeuvre des composés de
- formule (I), tels que les radicaux hydroxyle, nitro, alkyle ayant 1
- à 6 atomes de carbone, alkényle ayant 2 à 6 atomes de carbone, alkoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, hydroxycarbonyle et alkoxy-carbonyle ayant 2 à 5 atomes de carbone, et les atomes d'halogène,

20

- . un radical cycloalkyle ou un radical cycloalkylalkyle dont la partie non cyclique comporte de 1 à 6 atomes de carbone, les cycles ayant de 5 à 12 atomes de carbone et pouvant être substitués par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués précédemment,

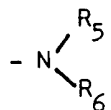
25

- R_1 et R_4 , identiques ou différents, représentent également un
- radical hétérocyclique comportant un hétérocycle saturé ou insaturé
- ayant 5 ou 6 atomes, ledit hétérocycle étant éventuellement substitué
- par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués
- précédemment et étant lié aux hétéroatomes soit par un lien
- valentiel simple, soit par l'intermédiaire d'un radical alkylène
- linéaire ou ramifié ayant 1 à 6 atomes de carbone,

30

35

- R₁ représente également un radical dialkylamino



dans la formule duquel R₅ et R₆ identiques ou

- 05 différents représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- l'un des radicaux R₂ ou R₃ représente également un atome d'hydrogène,
- les radicaux R₂ et R₃ peuvent former ensemble et avec l'atome
- 10 d'azote auquel il sont liés un hétérocycle, saturé ou comportant une ou deux insaturations, comprenant outre l'atome d'azote précité éventuellement un ou deux hétéroatomes tels que les atomes d'azote, d'oxygène et de soufre, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs des radicaux ou atomes inertes indiqués précédemment,
- 15 - les radicaux R₂ et R₄ ou R₃ et R₄ peuvent former ensemble et avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont respectivement liés et l'atome de carbone lié à ces deux atomes d'azote, un hétérocycle à 5 ou 6 atomes, cet hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs des radicaux ou atomes tels que ceux indiqués précédemment comme
- 20 substituants des cycles aryle.

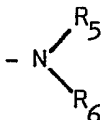
2°) Nouveaux agents antiozone selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans leur formule générale (I) :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents représentent :
- 25 . un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
- . un radical alkényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
- . un radical phényle, un radical benzyle ou un radical phénéthyle dans lesquels le cycle benzénique peut comporter 1 ou 2
- 30 substituants tels que des atomes de chlore ou de brome, des radicaux alkyles inférieurs, alkényles inférieurs, alkoxy inférieurs, hydroxyle et nitro,
- . un radical cyclohexyle ou cyclopentyle, un radical cyclohexylalkyle ou un radical cyclopentylalkyle dans la formule desquels la partie
- 35 non cyclique comporte 1 ou 2 atomes de carbone, la partie

cyclanique de ces différents radicaux pouvant comporter 1 ou 2 substituants tels que ceux indiqués précédemment comme substituants des cycles benzéniques,

- R₁ représente :

05



dans laquelle R₅ et R₆ identiques ou différents représentent un radical alkyle inférieur, ou forment ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle, saturé ou comportant 1 ou 2 doubles liaisons, ayant soit 4 ou 5 atomes de carbone, soit 3 ou 4 atomes de carbone et un deuxième hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, l'hétérocycle pouvant comporter 1 ou 2 substituants tels que ceux indiqués précédemment comme substituants des cycles benzéniques,

15

- l'un des symboles R₂ ou R₃ représente également un atome d'hydrogène,

20

- R₂ et R₃ peuvent former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle, saturé ou comportant 1 ou 2 double liaisons, ayant 5 ou 6 atomes, ledit hétérocycle pouvant comprendre outre les atomes de carbone et l'atome d'azote précité, soit un atome d'azote, soit un atome d'oxygène, soit un atome de soufre, et pouvant comporter 1 ou 2 substituants tels que ceux indiqués précédemment comme substituants des cycles benzéniques,

25

- R₂ et R₄ ou R₃ et R₄ peuvent former ensemble et avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont respectivement liés et l'atome de carbone situé entre ces deux atomes d'azote, un cycle imidazole, dihydro-4,5 imidazole, dihydro-3,6 pyrimidine, tétrahydro-3,4,5,6 pyrimidine, ledit cycle pouvant comporter 1 à 6 substituants tels que les radicaux alkyles inférieurs, alkoxy inférieurs, alkényles inférieurs, hydroxyle et les atomes de chlore et de brome.

30

3°) Nouveaux agents antiozone selon les revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que dans la formule générale (I) :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents représentent :

35

. un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de

- carbone,
 . un radical alkényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone,
 . un radical phényle, un radical benzyle,
 05 . un radical cyclohexyle,
 - R₁ représente un radical morpholinyl-4,
 - R₂ et R₄ ou R₃ et R₄ peuvent former ensemble et avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont liés et l'atome de carbone situé entre ces deux atomes d'azote, un cycle dihydro-3,6 pyrimidine pouvant
 10 comporter 1 à 6 substituants alkyles inférieurs.

- 4°) Nouveaux agents antiozone selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'ils sont choisis dans le groupe comprenant :
- la N,N,N'-tributyl S-méthyl isothiourée,
 - la N,N,N'-tributyl S-(méthyl-2 propène-2 yl)isothiourée,
 - 15 - la N,N,N'-triméthyl S-benzyl isothiourée,
 - la N,N,N'-tributyl S-benzyl isothiourée,
 - la N,N,N'-triéthyl S-benzyl isothiourée,
 - la N,N,N'-tributyl S-morpholinyl-4 isothiourée,
 - la butyl-3 triméthyl-4,6,6 méthylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - 20 - la butyl-3 triméthyl-4,6,6 butylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - la butyl-3 triméthyl-4,6,6 (méthyl-2 propène-2 yl mercapto)-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - la butyl-3 triméthyl-4,6,6 benzylmercapto-2 dihydro-3,6 pyrimidine,
 - la butyl-3 triméthyl-4,6,6 (morpholinyl-4 mercapto)-2 dihydro-3,6
 25 pyrimidine.

5°) Composition à base d'élastomère vulcanisable caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace d'agent antiozone selon l'une des revendications 1 à 4.

- 6°) Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce
 30 qu'elle contient de 0,5 à 10 % en poids d'agent antiozone selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 par rapport à l'élastomère.

7°) Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient de 1 % à 5 % en poids d'agent antiozone selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 par rapport à l'élastomère.

- 35 8°) Composition selon l'une des revendications 5 à 7,

caractérisée en ce qu'elle comprend également des charges, des plastifiants, des agents vulcanisants, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs, des agents antioxydants et des pigments ou une partie seulement de ces ingrédients.