

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/042526 A1

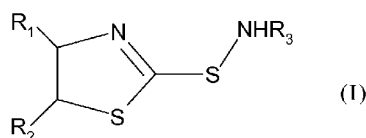
(43) Date de la publication internationale
14 avril 2011 (14.04.2011)

PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/00 (2006.01) *C08L 21/00* (2006.01)
C08K 5/23 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08K 5/46 (2006.01) *C07D 277/16* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2010/065074
- (22) Date de dépôt international :
8 octobre 2010 (08.10.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0957041 8 octobre 2009 (08.10.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23 Rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.
[CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-
Paccot (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
VEYLAND, Anne [FR/FR]; 11 Rue des Chaneaux,
F-63200 Marsat (FR). **SEEBOTH, Nicolas** [FR/FR]; 15
Rue Berlioz, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **ARAÚJO
DA SILVA, José Carlos** [FR/FR]; Chemin de Dixme,
Allée de Dixme, F-63430 Pont Du Chateau (FR).
- (74) Mandataire : **DOSSMANN, Gérard**; Bureau D.a.
Casalonga & Josse, 8 Avenue Percier, F-75008 Paris
(FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A THIAZOLINE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UNE THIAZOLINE



(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition for the manufacture of tyres, based on a blend of at least one diene elastomer chosen from natural rubber and synthetic polyisoprene and of one or more diene elastomer(s) chosen from the group consisting of polybutadienes, butadiene copolymers and isoprene copolymers, on one or more reinforcing fillers and on a vulcanization system, said vulcanization system comprising one or more thiazoline compound(s) of formula (I).

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, ledit système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazolines de formule (I).



WO 2011/042526 A1

Composition de caoutchouc comprenant une thiazoline

5 La présente invention se rapporte à une composition de caoutchouc utilisable notamment pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques tels que des bandes de roulement, ladite composition étant à base d'un coupage d'élastomères diéniques particuliers, d'une charge renforçante et d'un système de vulcanisation comprenant un composé thiazoline particulier.

10 La vulcanisation des élastomères diéniques par le soufre est largement utilisée dans l'industrie du caoutchouc, en particulier celle du pneumatique. Le principe de la vulcanisation réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons de ces élastomères diéniques.

15 Pour vulcaniser les élastomères diéniques, on utilise un système de vulcanisation relativement complexe comportant, en plus du soufre, un accélérateur primaire de vulcanisation, tels que les sulfénamides à noyau benzothiazole, ainsi que divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation, tout particulièrement des dérivés du zinc tels que l'oxyde de zinc (ZnO) seul ou utilisé avec des acides gras.

20 Les sulfénamides à noyau benzothiazole utilisés comme accélérateurs primaire de vulcanisation sont par exemple la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « CBS »), la N,N-dicyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « DCBS »), la N-ter-butyl-2-benzothiazyle sulfénamide (en abrégé « TBBS ») et les mélanges de ces composés.

25 Toutefois, la vulcanisation au soufre a pour inconvénient connu de conduire à une résistance limitée des vulcanisats obtenus, due au vieillissement thermique (« thermal ageing ») de ces derniers. En particulier, les vulcanisats d'élastomères diéniques réticulés à partir du soufre présentent une sensibilité importante à la température lorsque cette dernière atteint une valeur voisine de la température de cuisson ou vulcanisation initiale. Il en découle une chute de la densité

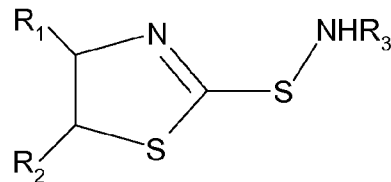
des ponts de soufre formés initialement lors de la vulcanisation, la distribution du réseau de vulcanisation évoluant vers un raccourcissement, c'est-à-dire une diminution des ponts polysulfure au profit des ponts monosulfure. Ce phénomène, connu sous le terme de réversion, s'accompagne d'une dégradation des propriétés mécaniques des vulcanisats.

Il existe un besoin de fournir de nouvelles compositions de caoutchouc utilisables notamment pour la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, qui présentent une résistance à la réversion améliorée.

Les autres propriétés rhéométriques, rhéologiques, dynamiques, mécaniques et de plasticité de ces compositions doivent également rester comparables voire améliorées par rapport aux propriétés des compositions connues, en particulier vis-à-vis du compromis résistance au roulement/usure.

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, ledit système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazolines de formule

25



(I)

où

R₁ et R₂ représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en C₁-C₂₅ choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les groupes aryles, éventuellement

30

interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_1 et R_2 pouvant former ensemble un cycle,

R_3 représente :

5 - un groupe alkyle en C_1-C_{25} , linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_3-C_{10} ou aryles en C_6-C_{12} , ou

10 - un groupe alkyle cyclique en C_3-C_{10} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_1-C_{25} ou aryles en C_6-C_{12} , éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

Un tel composé thiazoline est connu du document US 2,700,659 en tant qu'accélérateur de vulcanisation dans des compositions de caoutchouc naturel. Il n'est pas question dans ce document de compositions comprenant un coupage de caoutchouc naturel et d'un autre élastomère et a fortiori un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

25 - incorporer au caoutchouc naturel et à ou aux élastomères diéniques synthétiques, au cours d'une première étape dite « non-productive », la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

30 - incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite « productive », le système de vulcanisation, puis

- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, tel que pneumatique, appui interne de sécurité pour pneumatique, roue, ressort en caoutchouc, articulation élastomérique, autre élément de suspension et anti-vibratoire. En particulier, la composition selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication de produits semi-finis en caoutchouc destinés à des pneumatiques, tel que les bandes de roulement, les nappes d'armature de sommet, les flancs, les nappes d'armature de carcasse, les bourrelets, les protecteurs, les sous-couches, les blocs de caoutchouc et autres gommés internes, notamment les gommés de découplage, destinés à assurer la liaison ou l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

L'invention a encore pour objet un article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, en particulier les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques, comprenant une composition selon l'invention. Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des véhicules tourisme comme à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd »- i.e. métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, engin agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

L'invention a enfin pour objet un l'utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazolines de formule (I).

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

I. Mesures et tests utilisés

5

Les compositions de caoutchouc, dans lesquelles sont testés les accélérateurs de vulcanisation thiazolines, sont caractérisées, avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

10

Rhéométrie

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique, Δ Couple, en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) : T_0 est le délai d'induction, c'est-à-dire le temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ; T_α (par exemple T_{99}) est le temps nécessaire pour atteindre une conversion de $\alpha\%$, c'est-à-dire $\alpha\%$ (par exemple 99%) de l'écart entre les couples minimum et maximum. On mesure également la constante de vitesse de conversion notée K (exprimée en min^{-1}), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation.

25

Mesure de la réversion

La réversion peut être analysée selon différentes méthodes, le but étant de déterminer, de manière indirecte, l'évolution de la densité des ponts de soufre, entre une cuisson dite à l'optimum (correspondant au couple maximum C_{max}) et une cuisson prolongée.

30

Une approche consiste à mesurer l'évolution (diminution) du couple rhéométrique : le paramètre $\Delta R120$ représente l'évolution en % du couple entre C_{max} et le couple mesuré après 120 minutes de cuisson, à une température de cuisson déterminée (par exemple 150°C). Plus le paramètre $\Delta R120$ est élevé, plus le phénomène de réversion est important.

II. Conditions de réalisation de l'invention

Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention est à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation.

Par l'expression composition « à base de », il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction des différents constituants utilisés, certains de ces constituants de base étant susceptibles de, ou destinés à réagir entre eux, au moins en partie, lors des différentes phases de fabrication de la composition, en particulier au cours de sa vulcanisation.

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) sont des pourcentages en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b" représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

II-1. Elastomère diénique

Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention est à base d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène.

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", doit être compris de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e., un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Ces élastomères diéniques peuvent être classés dans deux catégories : "essentiellement insaturés" ou "essentiellement saturés". On entend en général par "essentiellement insaturé", un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles) ; c'est ainsi que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%). Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend plus particulièrement par élastomère diénique susceptible d'être utilisé dans les compositions conformes à l'invention:

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

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

5 (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le
10 dicyclopentadiène;

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

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente
15 invention est de préférence mise en œuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C_1-C_5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique
20 conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatique. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les
30

élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en émulsion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. Pour un couplage à du noir de carbone, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn ou des groupes fonctionnels aminés tels que aminobenzophénone par exemple ; pour un couplage à une charge inorganique renforçante telle que silice, on peut citer par exemple des groupes fonctionnels silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol (tels que décrits par exemple dans FR 2 740 778, US 6 013 718 ou WO 2008/141702), des groupes alcoxysilane (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473, WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 ou WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydés.

Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse (Tg, mesurée selon ASTM D3418) comprise entre 0°C et -70°C et plus particulièrement entre -10°C et -60°C, une teneur en styrène comprise entre 5% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur (% molaire) en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 75%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de -40°C à -80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise

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

15 En résumé, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis parmi le caoutchouc naturel et/ou le polyisoprène de synthèse, c'est à dire un homopolymère d'isoprène, en coupage avec des élastomères choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les
20 polybutadiènes (en abrégé "BR"), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR)
25

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention est à base d'un coupage de caoutchouc naturel et/ou de polyisoprène de synthèse, avec un ou plusieurs polybutadiènes et un ou plusieurs SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR")
30 ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique

comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C.

5 Plus particulièrement la composition selon l'invention peut également être à base d'un coupage de caoutchouc naturel, d'un copolymère butadiène-styrène et d'un polybutadiène (NR/SBR/BR). De préférence, le caoutchouc naturel représente 30 à 60 pce, le ou les polybutadiènes représentent 10 à 30 pce et le ou les copolymères de butadiène-styrène représentent 30 à 60 pce.

10 Le ou les élastomères diéniques synthétiques présents dans la composition selon l'invention en coupage avec le caoutchouc naturel peuvent également être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

II-2. Charge renforçante

20 On peut utiliser tout type de charge renforçante connue pour ses capacités à renforcer une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, par exemple une charge organique tel que du noir de carbone, une charge inorganique renforçante telle que de la silice, ou encore un coupage de ces deux types de charge, notamment un coupage de noir de carbone et de silice.

25 Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, 30 ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique

sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

Comme exemples de charges organiques autres que des noirs de carbone, on peut citer les charges organiques de polyvinylaromatique fonctionnalisées telles que décrites dans les demandes WO-A-5 2006/069792 et WO-A-2006/069793.

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de 10 synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à 15 remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique 20 renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, de billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses 25 hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO_2), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine (Al_2O_3). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de 30 l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence de 30 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la

société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

5 Lorsque la composition selon l'invention est destinée à des bandes de roulement de pneumatique à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m²/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m²/g.

10 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu
15 sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

20 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilise comme charge renforçante du noir de carbone.

25 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le noir de carbone, lorsqu'il est présent, est utilisé de préférence à un taux inférieur à 20 pce, plus préférentiellement inférieur à 10 pce (par exemple entre 0,1 et 10 pce).

30 Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules) et l'élastomère diénique, en particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

5 Conviennent en particulier, sans que la définition ci-après soit limitative, des silanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (III) suivante:

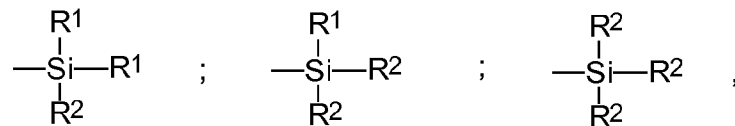
(III) $Z - A - S_x - A - Z$, dans laquelle :

10

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;

- A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C₁-C₁₈ ou des groupements arylène en C₆-C₁₂, plus particulièrement des alkylènes en C₁-C₁₀, notamment en C₁-C₄, en
15 particulier le propylène) ;

- Z répond à l'une des formules ci-après :



20

dans lesquelles :

- les radicaux R¹, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₁₈ ou aryle en C₆-C₁₈ (de préférence des groupes alkyle en C₁-C₆, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes
25 alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

25

- les radicaux R², substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C₁-C₁₈ ou cycloalkoxy en C₅-C₁₈ (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₈ et cycloalkoxy en C₅-C₈, plus préférentiellement
30 encore un groupe choisi parmi alkoxy en C₁-C₄, en particulier méthoxy et éthoxy).

30

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (III) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus
5 préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés ($x = 2$).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou
10 tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ou le disulfure de bis-
15 (triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C₁-C₄)-dialkyl(C₁-C₄))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-
20 monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane ($R^2 = OH$ dans la formule III
25 ci-dessus) tels que décrits dans les demandes de brevet WO 02/30939 (ou US 6,774,255) et WO 02/31041 (ou US 2004/051210), ou encore des silanes ou POS porteurs de groupements fonctionnels azo-dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

30 Dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la teneur en agent de couplage est préférentiellement comprise entre 4 et 12 pce, plus préférentiellement entre 3 et 8 pce.

L'homme du métier comprendra qu'à titre de charge équivalente de la charge inorganique renforçante décrite dans le présent

paragraphe, pourrait être utilisée une charge renforçante d'une autre nature, notamment organique, dès lors que cette charge renforçante serait recouverte d'une couche inorganique telle que silice, ou bien comporterait à sa surface des sites fonctionnels, notamment hydroxyles, nécessitant l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison entre la charge et l'élastomère.

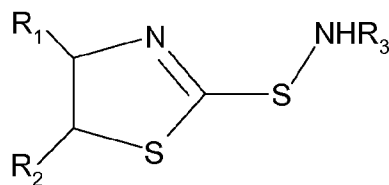
II.3 Système de vulcanisation

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

Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5 pce, en particulier entre 0,5 et 3 pce lorsque la composition de l'invention est destinée, selon un mode préférentiel de l'invention, à constituer une bande de roulement de pneumatique.

L'accélérateur primaire de vulcanisation doit permettre une réticulation des compositions de caoutchouc dans des temps industriellement acceptables, tout en préservant un délai minimum de sécurité (« temps de grillage ») au cours duquel les compositions peuvent être mises en forme sans risque de vulcanisation prématurée (« grillage »).

Selon l'invention, le système de vulcanisation comprend, à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation, un ou plusieurs composés thiazolines de formule



(I)

où

5 R_1 et R_2 représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en C_1 - C_{25} choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les groupes aryyles, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_1 et R_2 pouvant former ensemble un cycle,

R_3 représente :

10 - un groupe alkyle en C_1 - C_{25} , linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_3 - C_{10} ou aryyles en C_6 - C_{12} , ou

15 - un groupe alkyle cyclique en C_3 - C_{10} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_1 - C_{25} ou aryyles en C_6 - C_{12} , éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

20 Les composés de formule (I) peuvent avantageusement remplacer en tout ou partie les composés sulfénamides classiquement utilisés.

Par groupe alkyle cyclique, on entend un groupe alkyle constitué d'un ou plusieurs cycles.

25 Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Avantageusement, R_1 et R_2 représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, R_1 et R_2 représentent chacun un hydrogène.

Selon un mode de réalisation particulier, R₃ représente un groupe tertbutyle.

Selon un autre mode de réalisation particulier, R₃ représente un groupe alkyle cyclique en C₃-C₁₀, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C₁-C₂₅ ou aryles en C₆-C₁₂, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

Avantageusement, R₃ représente un groupe cyclohexyle.

Ainsi, un composé de formule (I) préféré est celui dans lequel R₁ et R₂ représentent H et R₃ représente un cyclohexyle. Dans ce cas, le composé thiazoline de formule (I) est la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide.

Le ou les composés de formule (I) représentent généralement de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent d'élastomères).

La synthèse des composés de formule (I) est bien connue et est décrite notamment dans les documents suivants :

- US 2,700,659
- Journal of Organic Chemistry (1949), 14, 921-34.

Le système de vulcanisation de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs accélérateurs primaires additionnels, en particulier les composés de la famille des thiurames, les dérivés dithiocarbamates de zinc ou les thiophosphates.

25 II-4. Additifs divers

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone (telle que la Cire Ozone C32 ST), anti-ozonants chimiques, anti-oxydants (tel que la 6-

paraphénylènediamine), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269.

5 De préférence, la composition selon l'invention comporte, à titre d'agent plastifiant préférentiel non aromatique ou très faiblement aromatique, au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les huiles naphthéniques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les esters (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes
10 hydrocarbonées présentant une haute Tg de préférence supérieure à 30°C, et les mélanges de tels composés.

La composition selon l'invention peut également contenir, en complément des agents de couplage, des activateurs de couplage de la charge inorganique renforçante ou plus généralement des agents d'aide
15 à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge inorganique dans la matrice de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité des compositions, d'améliorer leur faculté de mise en œuvre à l'état cru, ces agents étant par exemple des silanes hydrolysables tels que des alkylalkoxysilanes
20 (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des POS hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des α,ω -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des α,ω -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.
25

II-5. Fabrication des compositions de caoutchouc

30 La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à

haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

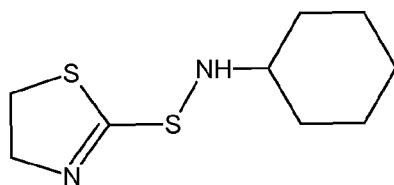
Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base de la composition de l'invention, à l'exception du système de vulcanisation, à savoir la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage le cas échéant, sont incorporés de manière intime, par malaxage, au caoutchouc naturel et à l'élastomère diénique ou aux élastomères diéniques au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence comprise entre 145°C et 185°C.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du système de vulcanisation. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-productive, est de préférence comprise entre 1 et 15 min. Après refroidissement du mélange ainsi obtenu au cours de la première phase non-productive, on incorpore alors le système de vulcanisation à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree par exemple sous la forme d'une feuille ou d'une plaque, notamment pour une caractérisation au laboratoire, ou encore extrudée sous la forme d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme.

III. Exemples de réalisation de l'invention

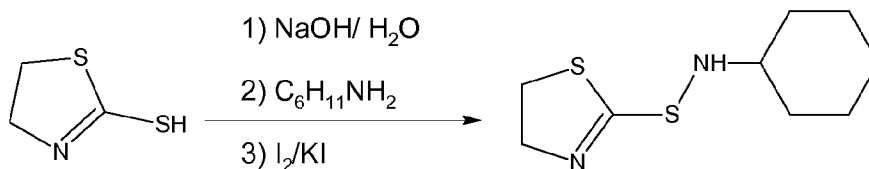
Dans les exemples qui suivent, l'invention est mise en œuvre avec la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide (composé A) de formule suivante :



10 III-1. Synthèse du composé thiazoline A

La préparation de ce composé est effectuée à partir du 4,5-dihydrothiazole-2-thiol et de la cyclohexylamine, selon le schéma de synthèse suivant :

15



20 Le 4,5-dihydrothiazole-2-thiol (numéro CAS [96-53-7] est commercial et commercialisé par exemple par la société ALDRICH.

À une solution 4,5-dihydrothiazole-2-thiol (30,0 g, 0,252 mol) et d'hydroxyde de sodium (30,24 g, 0,765 mol) dans l'eau (700 mL) est ajouté la solution de cyclohexylamine (74,98 g, 0,756 mol) dans l'eau (100 mL). Le mélange est refroidi à +4 °C puis est ajoutée goutte à goutte la solution d'iode préparée comme suit: lediiodé (63,96 g, 0,252 mol) et l'iodure de potassium (83,66g, 0,504 mol)) sont dissous dans une fiole de 600 ml complétée d'eau déminéralisée pendant 2,5-3,0

heures. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant une heure à température comprise entre 0 et +8°C.

5 Ensuite le précipité est filtré et lavé par de l'eau (3,0 L). Le produit brut jaune pâle est cristallisé dans un mélange de pentane et cyclohexane en rapports volumiques 1 : 1.

Un solide blanc (28,2 g, 0,130 mol, rendement 52,5 %) de point de fusion 69,5 °C (lit: 69-70 °C) est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 98 % (RMN ¹H).

10 III-2. Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, le caoutchouc naturel
15 et le ou les élastomères diéniques synthétiques, la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage éventuel puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température
20 maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on le système de vulcanisation (soufre et composé thiazoline) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6
25 min.

Les compositions ainsi obtenues sont ensuite calandrées soit sous la forme de plaques (épaisseur de 2 à 3 mm) ou de feuilles fines de caoutchouc pour la mesure de leurs propriétés physiques ou
30 mécaniques, soit sous la forme de profilés utilisables directement, après découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques.

III-3. Essais de caractérisation – Résultats

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc selon l'invention (composition 4) utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, à base d'un coupage d'élastomères conforme à l'invention et comprenant à titres d'accélérateur de vulcanisation la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide (composé A) avec les propriétés de plusieurs compositions non-conformes à l'invention :

- une première composition témoin comportant à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS ») et à titre d'élastomère diénique uniquement du caoutchouc naturel (composition 1),
- une deuxième composition témoin comprenant le composé A à titre d'accélérateur de vulcanisation et à titre d'élastomère diénique uniquement du caoutchouc naturel (composition 2),
- une troisième composition témoin comprenant la CBS à titre d'accélérateur de vulcanisation et à titre d'élastomères diéniques un coupage de caoutchouc naturel, de polybutadiène et copolymère styrène-butadiène (donc un coupage conforme à l'invention).

Les formulations des compositions sont données dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 1

Composition	1	2	3	4 (selon l'invention)
NR (1)	100	100	40	40
BR (2)			20	20
SBR (3)			40	40
N234 (4)	54	54	54	54

Paraffine	1	1	1	1
6-PPD (5)	2	2	2	2
Acide stéarique	2	2	2	2
ZnO	2,7	2,7	2,7	2,7
Soufre	1,1	1,1	1,1	1,1
Accélérateur de vulcanisation	0,6 *	0,49 **	1,1*	0,9**

* CBS (« Santocure CBS » de la société Flexsys)

** N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide

(1) caoutchouc naturel

5 (2) polybutadiène avec 0,7% de 1-2 ; 1,7% de trans 1-4 ; 98% de cis 1-4 ($T_g = -105^\circ\text{C}$) (% molaires)

10 (3) copolymère butadiène-styrène SSBR (SBR préparé en solution) avec 25% de styrène, 59% de motifs polybutadiène 1-2 et 20% de motifs polybutadiène 1-4 trans ($T_g = -24^\circ\text{C}$) (% molaires) ; taux exprimé en SBR sec (SBR étendu avec 9% en poids d'huile MES, soit un total de SSBR + huile égal à 76 pce)

(4) noir de carbone N234

15 (5) Agent anti-oxydant 6-para-phénylènediamine

La composition de caoutchouc 2 comprenant la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide est identique à la composition 1, étant entendu que la CBS est remplacée par une quantité isomolaire de N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide.

20 La composition de caoutchouc 4 comprenant la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide est identique à la composition 3, étant entendu que la CBS est remplacée par une quantité isomolaire de N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide.

25

Les propriétés rhéométriques à 150°C et la réversion à 150°C sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

150°C/2h	Compo. 1 (NR +CBS)	Compo. 2 (NR+ A)	Compo. 3 (coupage + CBS)	Compo. 4 (coupage + A)
t ₀ (min)	4,9	3,7	6,1	3,7
Δcouple(d N.m)	6,59	6,21	8,79	7,66
Δ R120	19%	28%	10%	0%

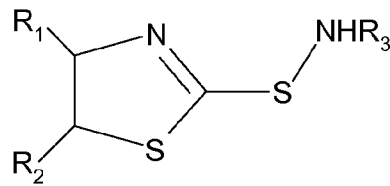
5 On note que les compositions 1 et 2 à base de caoutchouc naturel non-conformes à l'invention présentent toutes deux une réversion importante, et en particulier que la composition 2 comprenant le composé A présente une réversion plus importante encore que la composition 1 comprenant l'accélérateur habituellement
10 utilisée qu'est la CBS.

Par ailleurs, on note que, contrairement à ce que pouvait laisser supposer la composition 2 incluant le composé A, lorsque la composition est à base d'un coupage de caoutchouc naturel, de polybutadiène et de copolymère de butadiène-styrène, l'utilisation de
15 la N-cyclohexyl-4,5-dihydro-2-thiazolesulfénamide (composition 4) permet d'obtenir une réversion de 0% ce qui est une amélioration très importante par rapport à la composition 3 incluant la CBS.

On note, par ailleurs que le composé A, ainsi que les composés de formule (I) en général, remplacent avantageusement vis-à-vis de
20 l'impact environnemental, les sulfénamides à noyau mercaptobenzothiazole, en ne générant pas contrairement à ces derniers, de mercaptobenzothiazole en se décomposant au cours de la cuisson.

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique
 5 choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et
 10 d'un système de vulcanisation, ledit système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazolines de formule



(I)

où

15 R_1 et R_2 représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en C_1-C_{25} choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les groupes aryles, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R_1 et R_2 pouvant former ensemble un cycle,

20 R_3 représente :

- un groupe alkyle en C_1-C_{25} , linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C_3-C_{10} ou aryles en C_6-C_{12} , ou

25 - un groupe alkyle cyclique en C_3-C_{10} , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C_1-C_{25} ou aryles en C_6-C_{12} , éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que R_1 et R_2 représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que R_1 et R_2 représentent chacun H.

5 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que R_3 représente un groupe cyclohexyle ou un groupe tertbutyle.

10 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou lesdits composés thiazolines représentent de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le coupage est un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse avec un ou plusieurs polybutadiènes et un ou plusieurs copolymères de butadiène-styrène.

20 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la ou les charges renforçantes sont choisies parmi la silice, le noir de carbone et leurs mélanges.

20 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la ou les charges renforçantes sont présentes à un taux compris entre 20 et 200 pce, de préférence entre 30 et 150 pce.

25 9. Procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 - incorporer aux élastomères diéniques au cours d'une première étape dite « non-productive », la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,

- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite « productive », le système de vulcanisation, puis

- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

5 10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile.

10 11. Article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

12. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15 13. Utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un coupage d'au moins un élastomère diénique choisi parmi le caoutchouc naturel et le polyisoprène de synthèse et d'un ou plusieurs élastomères diéniques choisi(s) dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les copolymères de butadiène et les copolymères d'isoprène, d'une ou plusieurs charges renforçantes et
20 d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazolines de formule (I) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/065074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K5/00 C08K5/23 C08K5/46 C08L21/00 B60C1/00
 C07D277/16
ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08K C08L B60C C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y Y	US 2 779 809 A (CARR EDWARD L) 29 January 1957 (1957-01-29) column 1, lines 19-40 column 2, lines 36-50 column 3, lines 21-36 ----- EP 1 600 472 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 30 November 2005 (2005-11-30) page 2, paragraph 7 page 4, paragraph 26 page 5, paragraph 34-35 page 9, paragraph 58 example 3; table 3 -----	1-5,7,8, 10-12 6,9,13 6,9,13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search 12 January 2011	Date of mailing of the international search report 24/01/2011
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Denis, Cécile
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/065074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2779809	A	29-01-1957	NONE
EP 1600472	A1	30-11-2005	AT 427977 T 15-04-2009
			BR PI0501781 A 24-01-2006
			CN 1702106 A 30-11-2005
			DE 102004026317 A1 15-12-2005
			JP 2005336483 A 08-12-2005
			KR 20060048104 A 18-05-2006
			US 2005267247 A1 01-12-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2010/065074

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/00 C08K5/23 C08K5/46 C08L21/00 B60C1/00 C07D277/16 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L B60C C07D Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 779 809 A (CARR EDWARD L) 29 janvier 1957 (1957-01-29)	1-5, 7, 8, 10-12
Y	colonne 1, ligne 19-40 colonne 2, ligne 36-50 colonne 3, ligne 21-36 -----	6, 9, 13
Y	EP 1 600 472 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 30 novembre 2005 (2005-11-30) page 2, alinéa 7 page 4, alinéa 26 page 5, alinéa 34-35 page 9, alinéa 58 exemple 3; tableau 3 -----	6, 9, 13
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 janvier 2011		24/01/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Denis, Cécile

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/065074

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2779809	A	29-01-1957	AUCUN
EP 1600472	A1	30-11-2005	AT 427977 T 15-04-2009 BR PI0501781 A 24-01-2006 CN 1702106 A 30-11-2005 DE 102004026317 A1 15-12-2005 JP 2005336483 A 08-12-2005 KR 20060048104 A 18-05-2006 US 2005267247 A1 01-12-2005