

(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 2012/140254 A1**

(43) Date de la publication internationale  
18 octobre 2012 (18.10.2012)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

*C08K 5/00* (2006.01)      *B60C 1/00* (2006.01)  
*C08K 5/46* (2006.01)      *C07D 275/00* (2006.01)  
*C08K 5/47* (2006.01)      *C07D 277/02* (2006.01)

(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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/056905

(22) Date de dépôt international :

16 avril 2012 (16.04.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1101171      14 avril 2011 (14.04.2011)      FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN** [FR/FR]; 12 cours Sablon, F-63000 Clermont Ferrand (FR). **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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).

(72) Inventeurs; et

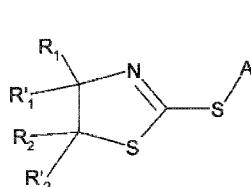
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **VEYLAND, Anne** [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin DGD/PI-F35-Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **SEEBOTH, Nicolas** [FR/FR]; Manufacture Française Des Pneumatiques Michelin DGD/PI-F35-Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

Publiée :

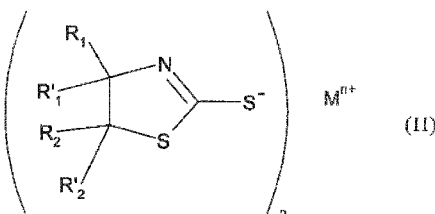
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A THIAZOLINE DERIVATIVE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN DÉRIVÉ DE LA THIAZOLINE



(I)



(II)

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition for the production of tyres, containing one or more diene elastomers, one or more reinforcing fillers and a vulcanisation system. The composition is characterised in that the vulcanisation system comprises one or more thiazoline compounds selected from among compounds having formula (I) and (II). The invention also relates to specific thiazoline derivatives.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, caractérisée en ce que ledit système de vulcanisation comprend un ou plusieurs composés thiazolines choisis parmi les composés de formule (I) et (II). L'invention concerne également certains dérivés thiazolines particuliers.

WO 2012/140254 A1

### Composition de caoutchouc comprenant un dérivé de la 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 élastomère diénique, d'une charge renforçante et d'un système de vulcanisation comprenant  
10 un composé thiazoline particulier.

          La vulcanisation des élastomères diéniques par le soufre est largement utilisée dans l'industrie du caoutchouc, en particulier celle du pneumatique. Pour vulcaniser les élastomères diéniques, on utilise un système de vulcanisation relativement complexe comportant, en  
15 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 primaires 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  
25 mélanges de ces composés.

          A titre d'accélérateur primaire de vulcanisation, est également connu le 2-(1,3-benzothiazol-2-ylidithio)-1,3-benzothiazole (en abrégé « MBTS »).

30           Les compositions de caoutchouc doivent présenter une réticulation suffisante tout en conservant un compromis acceptable entre les différentes propriétés rhéométriques.

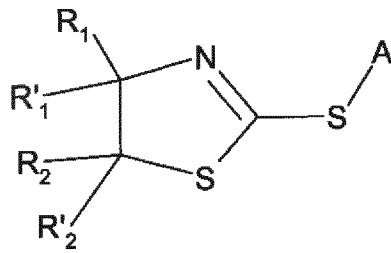
          En réponse à ce problème, la demanderesse a découvert une nouvelle composition de caoutchouc comprenant à titre d'accélérateur de vulcanisation un composé thiazoline. Cette nouvelle composition de  
35 caoutchouc permet d'obtenir une composition vulcanisée à l'aide

d'accélérateurs alternatifs aux accélérateurs connus, idéalement avec un compromis de propriétés rhéométriques similaire à celui obtenu avec des compositions de caoutchouc contenant des accélérateurs de vulcanisation classiquement utilisés.

5

L'invention a donc pour objet une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, ledit système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazolines choisis parmi les composés de formule

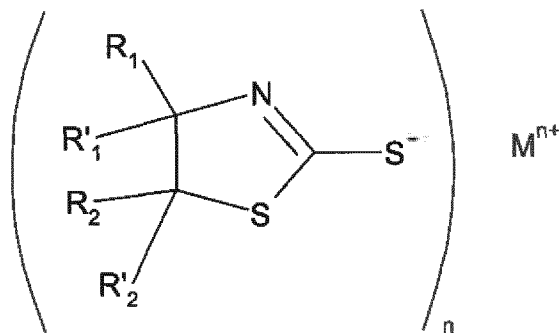
10



(I)

15

et



(II)

où

20

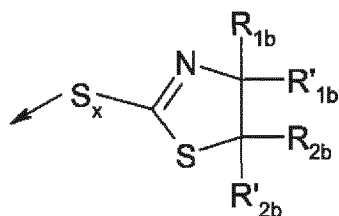
$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et

les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_1$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_2$  ou  $R'_2$ ,  $R_2$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_1$  ou  $R'_1$ ,

5 -A est choisi parmi

- H,
- un groupe

10



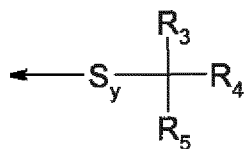
où

15  $R_{1b}$  est identique à  $R_1$ ,  $R_{2b}$  est identique à  $R_2$ ,  $R'_{1b}$  est identique à  $R'_1$ ,  $R'_{2b}$  est identique à  $R'_2$ ,

$x$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe

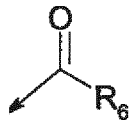
20



où  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$  ne contenant pas d'hétéroatome,

25  $y$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

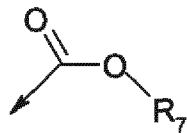
- un groupe



où  $R_6$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  ne représentent pas simultanément H,

5

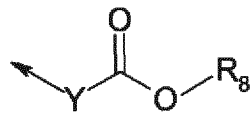
- un groupe



10

où  $R_7$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe

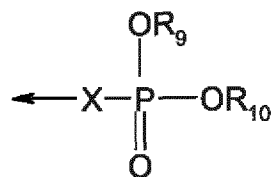


15

où Y est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_8$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

20

- un groupe



25

où X est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

$R_9$  et  $R_{10}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

5 - un groupe



où  $R_{11}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

10

$M^{n+}$  représente un cation métallique ou non métallique,  
n représente un entier variant entre 1 et 4.

15

Dans les formules qui précèdent et qui suivent, la flèche ( $\rightarrow$ ) désigne le point d'attachement des groupes A et  $A_a$  sur l'atome de soufre respectivement des formules (I) et (I').

L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

20

- incorporer à ou auxdits élastomères diéniques, au cours d'une première étape, la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre  $110^\circ\text{C}$  et  $190^\circ\text{C}$  ;

25

- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, le système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à  $110^\circ\text{C}$ .

30

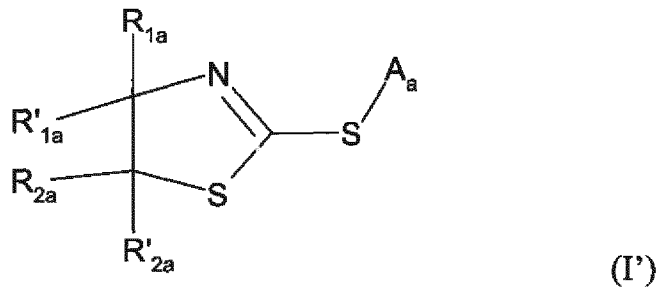
De préférence, l'invention concerne le procédé tel que défini ci-dessus, dans lequel entre le malaxage thermomécanique et l'incorporation du système de réticulation, on procède au refroidissement de l'ensemble à une température inférieure ou égale à  $100^\circ\text{C}$ . De préférence dans ce cas, la dernière étape est réalisée sur un deuxième mélangeur.

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, en particulier les bandes de roulement, comprenant une composition selon l'invention. Les pneumatiques conformes à l'invention sont notamment destinés à des véhicules tourisme, des deux-roues, 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 encore pour objet l'utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazolines de formule (I) et/ou (II).

L'invention a enfin pour objet un thiazoline de formule

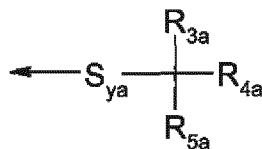


où

5  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_{1a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{2a}$  ou  $R'_{2a}$ ,  $R_{2a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{1a}$  ou  $R'_{1a}$ ,

10

- $A_a$  est choisi parmi  
- un groupe

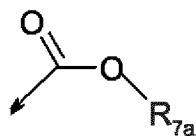


15

où  $R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

$y_a$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et  
20 très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe

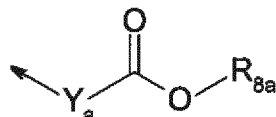




où  $R_{7a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe

5



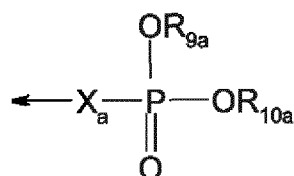
où  $Y_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

10

$R_{8a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que si  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent simultanément H,  $Y_a$  est une chaîne alkylène en  $C_1-C_{10}$  et  $R_{8a}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ ,

15

- un groupe



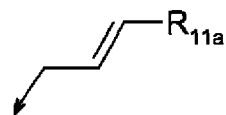
où  $X_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

20

$R_{9a}$  et  $R_{10a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe

25



où  $R_{11a}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkyle en  $C_3-C_{18}$ .

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

Les composés synthétisés comme accélérateurs de vulcanisation ont été caractérisés par spectrométrie de masse et par RMN avec les appareils et méthodes indiqués ci-après.

### Spectrométrie de masse

L'analyse structurale du produit attendu ainsi que la détermination des structures des impuretés ont été réalisées par analyse ID/IC (introduction directe à la spectrométrie de masse avec l'ionisation chimique comme mode d'ionisation).

Conditions opératoires :

Gaz réactant : méthane / ammoniac (85/15) à 2ml/min

Température de la source : 200°C

Gamme de masse balayée : 50 à 1000m/z

### RMN

L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BBIZ-grad 5 mm. L'expérience RMN  $^1H$  quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune

des 64 acquisitions. Le spectre RMN 1H couplé aux expériences 2D HSQC 1H/13C et HMBC 1H/13C permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D 1H  
5 quantitatif.

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).  
15 L'évolution du couple rhéométrique,  $\Delta$ Couple (en dN.m), 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) (à l'exception de la constante de vitesse de conversion) :  $T_0$  est le délai d'induction, c'est-à-dire le  
20 temps nécessaire au début de la réaction de vulcanisation ;  $T_\alpha$  (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  $\text{min}^{-1}$ ), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation. Cette constante K est déterminée en mesurant la pente de la montée en couple sur le rhéogramme de cuisson à 150°C.

30

## II. Conditions de réalisation de l'invention

Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention est à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, 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 % 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

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-oléfines 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%).

5 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%.

10 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;

15 (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;

20 (c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -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 dicyclopentadiène;

25 (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.

30 Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente 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<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-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 conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertbutylstyrène, 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 vinylaromatiques. 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 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 époxydé.

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

En résumé, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), 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).

5 Selon un mode de réalisation, l'élastomère diénique est le caoutchouc naturel.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou 10 SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie 15 butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (pour plus de 50 pce) un élastomère isoprénique. C'est le cas en particulier lorsque les compositions de l'invention sont destinées à constituer, dans les pneumatiques, les matrices de caoutchouc de certaines bandes de roulement (par exemple 25 pour véhicules industriels), de nappes d'armature de sommet (par exemple de nappes de travail, nappes de protection ou nappes de frottement), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de bourrelets, de protecteurs, de sous-couches, de blocs de caoutchouc et autres gommages internes assurant l'interface entre les zones précitées des 30 pneumatiques.

Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un élastomère diénique choisi dans le groupe constitué par le caoutchouc naturel (NR), les polyisoprènes de synthèse (IR), les différents



copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. Parmi les copolymères d'isoprène, on citera en particulier les copolymères d'isobutène-isoprène (caoutchouc butyle - IIR), d'isoprène-styrène (SIR), d'isoprène-butadiène (BIR) ou d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR). Cet élastomère isoprénique est de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse; parmi ces polyisoprènes de synthèse, sont utilisés de préférence des polyisoprènes ayant un taux (% molaire) de liaisons cis-1,4 supérieur à 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend un coupage d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à haute Tg" présentant une Tg comprise entre -70°C et 0°C et d'un (un ou plusieurs) élastomère diénique dit "à basse Tg" comprise entre -110°C et -80°C, plus préférentiellement entre -105°C et -90°C. L'élastomère à haute Tg est choisi de préférence dans le groupe constitué par les S-SBR, les E-SBR, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse (présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 de préférence supérieur à 95%), les BIR, les SIR, les SBIR, et les mélanges de ces élastomères. L'élastomère à basse Tg comprend de préférence des unités butadiène selon un taux (% molaire) au moins égal à 70%; il consiste de préférence en un polybutadiène (BR) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, la composition de caoutchouc comprend par exemple de 30 à 100 pce, en particulier de 50 à 100 pce, d'un élastomère à haute Tg en coupage avec 0 à 70 pce, en particulier de 0 à 50 pce, d'un élastomère à basse Tg ; selon un autre exemple, elle comporte pour la totalité des 100 pce un ou plusieurs SBR préparé(s) en solution.

Selon un autre mode particulier de réalisation de l'invention, l'élastomère diénique de la composition selon l'invention comprend un coupage d'un BR (à titre d'élastomère basse Tg) présentant un taux (% molaire) d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90%, avec un ou plusieurs S-SBR ou E-SBR (à titre d'élastomère(s) haute Tg).

La composition selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant 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

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.

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, 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).

5 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-2006/069792 et WO-A-2006/069793.

10 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 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.

20 L'état physique sous lequel se présente la charge inorganique renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de micropertes, 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  
25 renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

30 Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice ( $\text{SiO}_2$ ), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence de 30 à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . A titre de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on

5 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.

10 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 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

15 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 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 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).

Selon un autre mode de réalisation, la charge renforçante est le noir de carbone.

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  
5 US 2005/016651) et WO03/002649 (ou US 2005/016650).

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

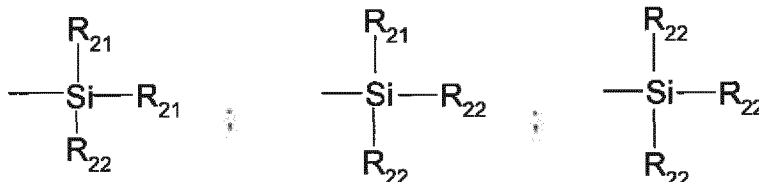
10

(III)  $Z - D - S_p - D - Z$ , dans laquelle:

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

- D est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou des groupements arylène en  $C_6-C_{12}$ , plus particulièrement des alkylènes en  $C_1-C_{10}$ , notamment en  $C_1-C_4$ , en  
15 particulier le propylène) ;

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



20

dans lesquelles:

- les radicaux  $R_{21}$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ , cycloalkyle en  $C_5-C_{18}$  ou aryle en  $C_6-C_{18}$  (de préférence des groupes  
25 alkyle en  $C_1-C_6$ , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux  $R_{22}$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkoxy en  $C_5-C_{18}$  (de préférence un groupe choisi parmi  
30 alkoxy en  $C_1-C_8$  et cycloalkoxy en  $C_5-C_8$ , plus préférentiellement

encore un groupe choisi parmi alkoxyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier méthoxyle et éthoxyle).

5 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 "p" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alkoxysilanes disulfurés (p = 2).

10 A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))silyl-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en  
15 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-(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  
20 tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

25 A titre d'agent de couplage autre qu'alkoxysilane polysulfuré, on citera notamment des POS (polyorganosiloxanes) bifonctionnels ou encore des polysulfures d'hydroxysilane (R<sub>22</sub> = OH dans la formule III 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-  
30 dicarbonyle, tels que décrits par exemple dans les demandes de brevet WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

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.

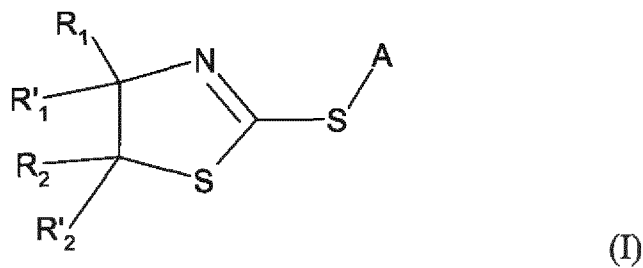
### 10 II.3 Système de vulcanisation

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.

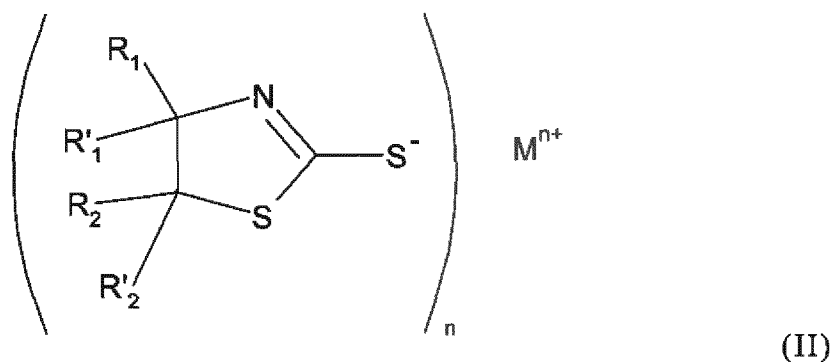
L'accélérateur primaire de vulcanisation doit permettre une réticulation des compositions de caoutchouc dans des temps industriellement acceptables, tout en préservant un délai minimum de sécurité (« temps de grillage ») au cours duquel les compositions peuvent être mises en forme sans risque de vulcanisation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

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



et

5



où

10  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_1$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_2$  ou  $R'_2$ ,  $R_2$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_1$  ou  $R'_1$ ,

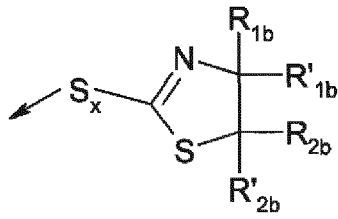
15

-A est choisi parmi

- H,
- un groupe

20





(III)

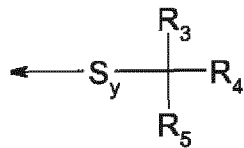
où

R<sub>1b</sub> est identique à R<sub>1</sub>, R<sub>2b</sub> est identique à R<sub>2</sub>, R'<sub>1b</sub> est identique à R'<sub>1</sub>, R'<sub>2b</sub> est identique à R'<sub>2</sub>,

x est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe

10

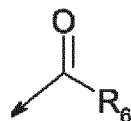


où R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ne contenant pas d'hétéroatome,

y est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

- un groupe

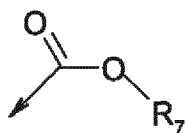
20



où R<sub>6</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> ne représentent pas simultanément H,

- un groupe

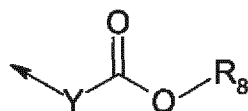
25



où  $R_7$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

5

- un groupe

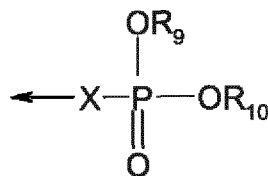


où Y est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_8$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

10

- un groupe

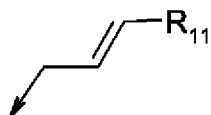
15



où X est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_9$  et  $R_{10}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

20

- un groupe



25

où  $R_{11}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

$M^{n+}$  représente un cation métallique ou non métallique,

5  $n$  représente un entier variant entre 1 et 4.

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

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

Par groupe ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne.

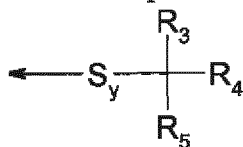
Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

20 Selon un premier mode de réalisation,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

Selon un deuxième mode de réalisation,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent chacun H.

25 Selon un troisième mode de réalisation, deux radicaux choisis parmi  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent un groupe méthyle, les deux autres représentant H.

Le ou les composés de formule (I) sont avantageusement choisis parmi les composés dont le groupe A est un groupe



30 où  $y$ ,  $R_3$  à  $R_5$  sont tels que définis précédemment.

Les groupes  $R_3$  à  $R_{11}$  peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles, sous réserve d'éventuelles conditions explicitées précédemment pour chacun de ces groupements.

Les groupes X et Y peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

Le cation  $M^{n+}$  peut être un cation métallique choisi parmi  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Li^+$ .

Le cation  $M^{n+}$  peut être un cation non métallique tel qu'un ion ammonium, par exemple l'ion  $NMe_4^+$ ,  $NH_4^+$  ou  $H_3NMe^+$ .

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  représentent un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_6$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_7$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, ou bien  $R_7$  représente un groupe aralkyle tel que par exemple un groupe benzyle.

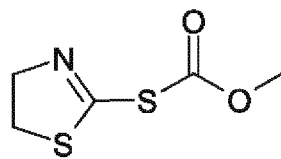
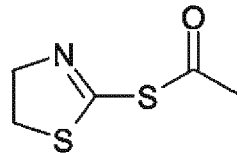
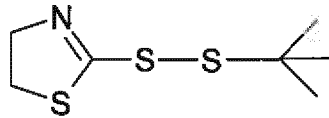
Selon un mode de réalisation particulier, Y représente un alkylène en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkylène en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe propylène ou un groupe éthylène et  $R_8$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, X représente un alkylène en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkylène en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthylène ou un groupe éthylène et  $R_9$  et  $R_{10}$  représentent indépendamment un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

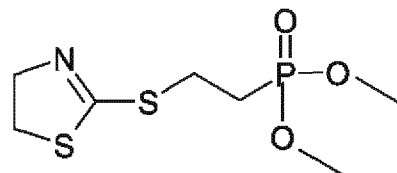
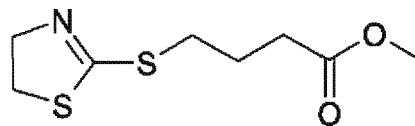
Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>11</sub> représente H.

A titre de composés de formule (I) particuliers, on peut citer les composés suivants :

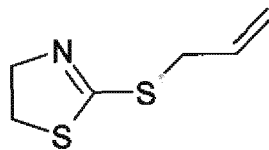
5



10



15



20

Le ou les composés de formule (I) et/ou (II) représentent généralement de 0,1 à 7 pce, de préférence de 0,2 à 7 pce, de préférence encore de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce.

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, les sulfénamides, les  
5 guanidines ou les thiophosphates.

#### 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  
10 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)  
15 tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269.  
20

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 naphténiques, paraffiniques, huiles MES, huiles TDAE, les  
25 esters (en particulier trioléates) de glycérol, les résines plastifiantes 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  
30 charge inorganique renforçante ou plus généralement des agents d'aide à la mise en œuvre susceptibles de manière connue, grâce à une amélioration de la dispersion de la charge 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 (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  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes), des acides gras comme par exemple l'acide stéarique.

## 10 II-5. Fabrication des compositions de caoutchouc

La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant généralement 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 110°C et 190°C, de préférence entre 115°C et 150°C et plus préférentiellement encore entre 115°C et 140°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle peut être 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, 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 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 115°C et 150°C.

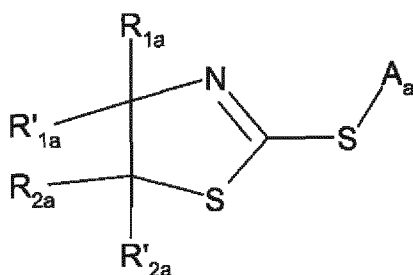
Les deux phases peuvent être réalisées de manière consécutive sur un même mélangeur ou être séparées par une étape de refroidissement à une température inférieure à 100°C, la dernière étape étant alors réalisée sur un deuxième mélangeur.

5 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  
10 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  
15 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  
20 d'un profilé de caoutchouc utilisable par exemple comme une bande de roulement de pneumatique pour véhicule tourisme.

#### II-6. Composés thiazolines particuliers

25 L'invention a encore pour objet un composé thiazoline de formule



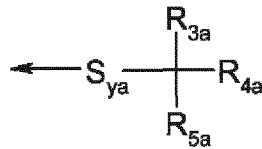
(I')



où

5  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_{1a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{2a}$  ou  $R'_{2a}$ ,  $R_{2a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{1a}$  ou  $R'_{1a}$ ,

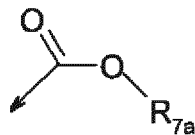
10 -  $A_a$  est choisi parmi  
- un groupe



15 où  $R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

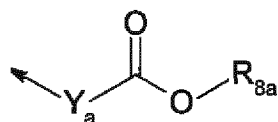
$y_a$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

20 - un groupe



où  $R_{7a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

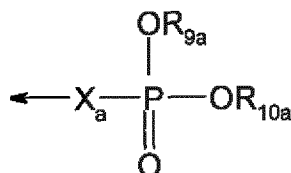
25 - un groupe



où  $Y_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_{8a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  
 5 si  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent simultanément H,  $Y_a$  est une chaîne alkylène en  $C_1-C_{10}$  et  $R_{8a}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ ,

- un groupe

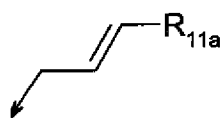
10



où  $X_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_{9a}$  et  $R_{10a}$  représentent indépendamment un groupe  
 15 hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe

20



où  $R_{11a}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent un groupe  
 25 alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkyle en  $C_3-C_{18}$ .

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

Par groupe ou chaîne hydrocarboné(e) interrompu(e) par un ou plusieurs hétéroatomes, on entend un groupe ou chaîne comprenant un ou plusieurs hétéroatomes, chaque hétéroatome étant compris entre deux atomes de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne, ou entre un atome de carbone dudit groupe ou de ladite chaîne et un autre hétéroatome dudit groupe ou de ladite chaîne ou entre deux autres hétéroatomes dudit groupe ou de ladite chaîne.

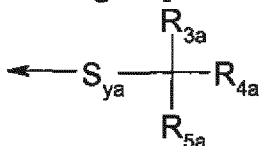
Le ou les hétéroatomes peuvent être un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Selon un premier mode de réalisation,  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

Selon un deuxième mode de réalisation,  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent chacun H.

Selon un troisième mode de réalisation, deux radicaux choisis parmi  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent un groupe méthyle, les deux autres représentant H.

Avantageusement, le composé thiazoline de formule (I') est tel que Aa est un groupe



où  $y_a$ ,  $R_{3a}$  à  $R_{5a}$  sont tels que définis précédemment.

Les groupes  $R_{3a}$  à  $R_{5a}$  et  $R_{7a}$  à  $R_{11a}$  peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles, sous réserve d'éventuelles conditions explicitées précédemment pour chacun de ces groupements.

Les groupes  $X_a$  et  $Y_a$  peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  représentent un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_{7a}$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, ou bien  $R_{7a}$  représente un groupe aralkyle tel que par exemple un groupe benzyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $Y_a$  représente un alkylène en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkylène en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe propylène ou un groupe éthylène et  $R_{8a}$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $X_a$  représente un alkylène en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkylène en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthylène ou un groupe éthylène et  $R_{9a}$  et  $R_{10a}$  représentent indépendamment un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

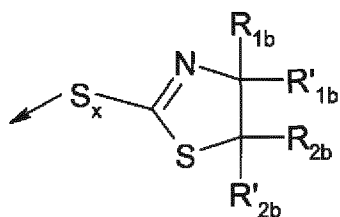
Selon un mode de réalisation particulier,  $R_{11a}$  représente H.

## 20 II-7. Préparation des accélérateurs de formule générale (I), (II) et (I')

L'homme du métier sait préparer les composés thiazolines de formule générale (I) lorsque le groupement A représente un atome d'hydrogène, auquel cas les thiazolines sont substituées par un thiol. Ce thiol peut être salifié par des techniques connues de l'homme du métier pour obtenir les composés thiolates, de formule générale (II).

A partir des thiols ou thiolates décrits ci-dessus et selon la nature du groupement A, l'homme du métier peut obtenir les composés de formule générale (I) ou (I') comme indiqué ci-dessous :

- Lorsque le radical A représente un groupe



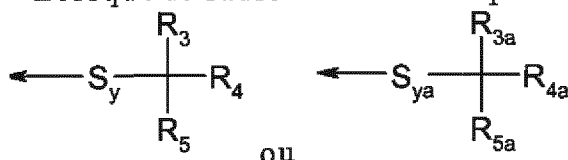
tel que défini précédemment, le composé peut être préparé par un couplage oxydant.

5 A une solution du thiol précurseur, on ajoute un agent oxydant organique ou inorganique (par exemple le diisopropylazodicarboxylate ou le persulfate d'ammonium, ou encore de l'iode ou une solution d'hypochlorite de sodium). Par exemple, ce type de mode opératoire est décrit dans les documents suivants :

- avec NaOCl par Mathes dans US2196607 (1940),
- 10 - avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans Stewart, Mathes, J. of Org. Chem., 1949, vol.14, p. 1111 – 1117.

Par cette réaction on obtient les dérivés dans lesquels  $x = 1$ . Pour obtenir les composés dans lesquels  $x$  est supérieur à 1, on peut insérer des atomes de soufre dans la liaison soufre – soufre existante, 15 par exemple par réaction avec le chlorure de triphénylthiosulfényle dans le dichlorométhane en présence d'acide acétique, comme proposé par exemple dans *Tetrahedron Letters, Volume 41, Issue 37, September 2000, Pages 7169-7172*.

20 - Lorsque le radical A ou Aa représente un groupe



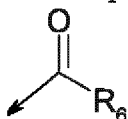
tel que défini précédemment, la voie de synthèse peut être similaire à celle décrite pour les composés précédents.

25 Par exemple Birch décrit le couplage oxydant du méthylmercaptopan avec le tertbutyl mercaptopan en présence de hexacyanoferrate III de potassium (*Birch et al. Journal of the Institute of Petroleum, 1953, vol. 39, p. 206-210*).

On peut aussi suivre une autre procédure consistant à réaliser une réaction de redistribution d'un disulfure symétrique en présence d'un alkylmercaptan tel que décrit par exemple par *Brzezinska, Ewa; Ternay, Andrew L., Jr. dans l'article Disulfides Syntheses Using 2,2'-Dithiobis(benzothiazole), Journal of Organic Chemistry (1994), 59, 8239-8244*. Cette méthode consiste à faire une réaction dans le chloroforme entre un disulfure symétrique et un mercaptan comme par exemple le tertbutylmercaptan ce qui conduit à une redistribution.

Par cette réaction on obtient les dérivés dans lesquels  $y = 1$ . Pour obtenir les composés dans lesquels  $y$  est supérieur à 1, on peut insérer des atomes de soufre dans la liaison soufre – soufre existante, par exemple par réaction avec le chlorure de triphénylthiosulfényl dans le dichlorométhane en présence d'acide acétique, comme proposé par exemple dans *Tetrahedron Letters, Volume 41, Issue 37, September 2000, Pages 7169-7172*.

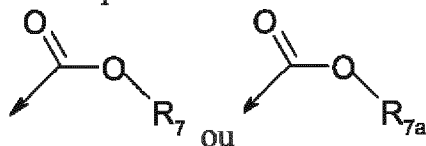
- Lorsque le radical A représente un groupe



tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé selon une réaction de thioesterification entre le thiol ou son thiolate correspondant avec un acide carboxylique ou ses dérivés (chlorure d'acide, anhydride) portant le radical  $R_6$ .

Par exemple, Jan Larsen et Christine Lenoir dans *Organic Syntheses, Coll. Vol. 9, p.72 (1998)*, décrivent une réaction de thioestertification entre un thiol et un chlorure d'acide en présence de triéthylamine pour piéger l'acide chlorhydrique formé, la réaction étant menée dans le dichlorométhane entre 0 et 10°C.

- Lorsque le radical A ou Aa représente un groupe



30

tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par réaction d'addition-élimination entre le thiol et un chloroformate d'alkyle portant le radical  $R_7$  ou  $R_{7a}$  qui peut être lui-même, soit disponible commercialement, soit préparé par réaction entre un alcool

5

et le phosgène ou un de ses dérivés. Une base organique ou inorganique peut être ajoutée pour piéger l'acide chlorhydrique formé. Cette approche est décrite par Taylor, Roger dans le *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 1983, p. 291 – 296. Les auteurs font réagir l'éthylmercaptan avec le chloroformiate de méthyle en présence de pyridine.

10

Au lieu d'utiliser le thiol, il est possible d'utiliser le thiolate correspondant. Cette approche est décrite par Suzuki, Shigenori; Hisamichi, Kanehiko; Endo, Katsuya dans *Heterocycles*, 1993, vol. 35, # 2 p. 895 - 900. Les auteurs font réagir le méthylthiolate de sodium avec du chloroformiate de méthyle pour obtenir le dérivé thiocarbonate.

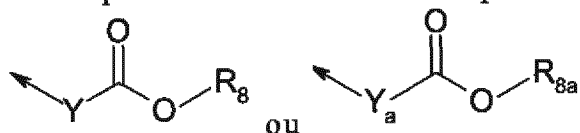
15

Une autre voie de synthèse consiste à faire réagir le thiol ou son thiolate avec le phosgène (*Chen, H.W. et al. Journal of the American Chemical Society*, 1978, vol. 100, p. 2370 - 2375) ou un de ses dérivés tel que le triphosgène (WO2008/038175) éventuellement en présence d'une base inorganique ou organique telle qu'une amine tertiaire par exemple pour former l'intermédiaire chlorothioformate. Cet intermédiaire peut ensuite réagir avec un alcool en présence d'une base organique telle qu'une amine tertiaire pour former le composé thiocarbonate. Cette approche est par exemple décrite dans *Organic Syntheses, Coll. Vol. 5, p.166 (1973); Vol. 44, p.20 (1964)*.

20

25

- Lorsque le radical A ou  $A_a$  représente un groupe



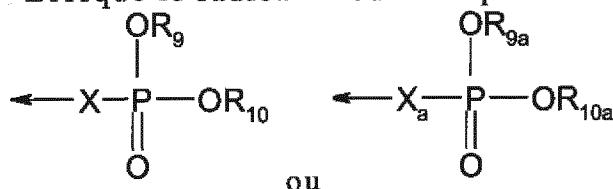
30

tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un ester

substitué par un groupement halogéné et portant les radicaux Y et R<sub>8</sub> ou Ya et R<sub>8a</sub> comme par exemple le bromoéthylacetate ou le 4-bromo méthylbutyrate.

5 Par exemple, la réaction entre la 3-mercapto-5,6-diphényl-1,2,4-triazine et l'éthyle de 3-bromo-propionate dans l'acétate d'éthyle en présence de triéthylamine pour piéger l'acide bromhydrique formé est décrite par Bhalla, M.; Srivastava, V.K.; Bhalla, T.N.; Shanker, K. dans *Bollettino Chimico Farmaceutico* (1995), 134(1), 9-15.

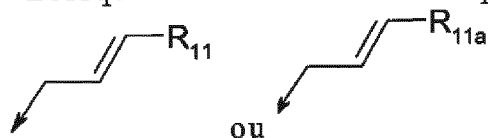
10 - Lorsque le radical A ou Aa représente un groupe



15 tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un dérivé halogéné d'un phosphonate ou d'un acide phosphonique portant les radicaux X, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> ou X<sub>a</sub>, R<sub>9a</sub> et R<sub>10a</sub>, et plus particulièrement avec un bromo ou chloro alkyl phosphonate.

20 Cette réaction est décrite par exemple pour la réaction entre le diéthyl (2-bromo-éthyl)phosphonate et l'éthanethiolate de sodium dans un éther (*Mikolajczyk, Marian; Costisella, Burkhard; Grzejszczak, Slawomir, Tetrahedron, 1983, vol. 39, # 7 p. 1189 – 1193*).

- Lorsque le radical A ou Aa représente un groupe



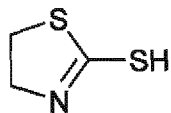
25 tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un halogénure d'allyle portant le radical R<sub>11</sub> ou R<sub>11a</sub> et par exemple entre le thiol et le bromure d'allyle.

Par exemple la réaction entre une triazine thiol et un halogénure d'allyle en présence de potasse dans l'alcool est décrite



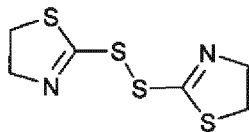
dans le brevet BE 503980 de la Société Belge de l'azote et des produits chimiques du Marly (1951).

5 Un exemple de composé de formule (I) est la 2-thiazolidinethione de formule



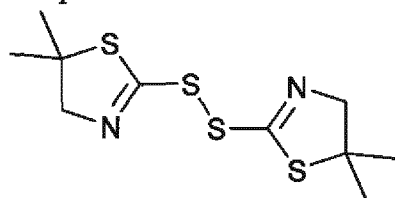
commercialisée par exemple par la société Sigma Aldrich.

10 Un autre exemple composé de formule (I) est le composé de formule



15 décrit dans le document US 3,379,678.

On peut encore citer le composé de formule suivante



20 décrit dans le document *Thiazolinephenols. 5-Methyl- and 5,5-dimethylthiazolinephenols, byproducts and derivatives*, Hart, Wm. F.; Niederl, Joseph B., *Journal of the American Chemical Society* (1939), 61, 1145-8.

### III. Exemples

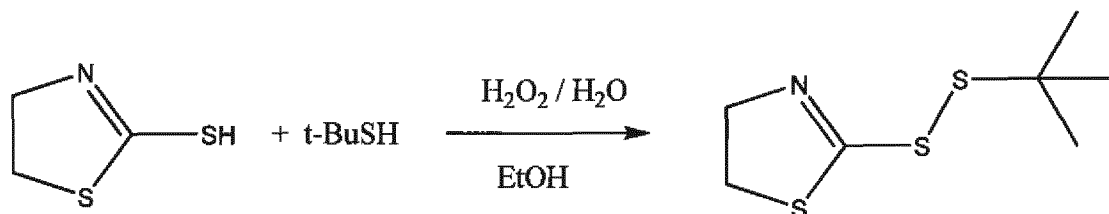
25

A. Synthèse du composé A: 2-(tert-Butyldisulfanyl)-4,5-dihydrothiazole

Le produit de départ est commercial (Aldrich, CAS 96-53-7, 2-thiazoline-2-thiol).

Le composé A est préparé selon le schéma de synthèse suivant :

5



10 A une solution de 2-méthyl-2-propanethiol (3,61 g, 0,040 mol) et 2-thiazoline-2-thiol (4,77 g, 0,040 mol) dans l'éthanol (30 mL) est ajoutée, goutte à goutte, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5,0 mL, 0,040 mol, 30 % dans l'eau) sur une durée de 80 minutes de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 21°C. Le milieu réactionnel est agité pendant 2,0 heures à cette température. Le mélange est ensuite

15 dilué par l'éther de pétrole (100 mL) et lavé par une solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,0 g) dans l'eau (50 mL). La phase organique est séparée puis lavée par l'eau (4 fois par 50 mL). Les phases organiques rassemblées sont évaporées sous pression réduite (Tbain 21 °C, 7 mbar). Un liquide incolore (5,83 g, 0,028 mol, rendement 70,3 %) est obtenu.

20

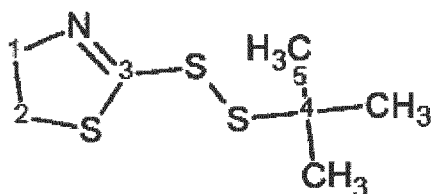
La pureté molaire est supérieure à 95 % (RMN <sup>1</sup>H).

CCM : R<sub>f</sub> = 0,64 (SiO<sub>2</sub>; heptane : EtOAc = 1 : 1; révélation par UV et I<sub>2</sub>).

Caractérisation RMN :

25

Les déplacements chimiques obtenus par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans le DMSO-d<sub>6</sub> sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le DMSO (2,44ppm en <sup>1</sup>H et à 39,5 ppm en <sup>13</sup>C).



N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	4,25	67,0
2	3,32	34,0
3	/	170,2
4	/	49,1
5	1,27	29,2

## B. Exemples de composition

5

### 1. Exemple 1

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone et de la silice, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant le MBTS à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition C1), avec les propriétés d'une composition de caoutchouc selon l'invention comprenant le composé A (composition C2) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation.

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

20

Tableau 1

Essais	C1	C2
BR (1)	30	30

SBR (2)	70	70
Noir de carbone (N234) (3)	4	4
Silice (4)	80	80
6-PPD (5)	2	2
Cire ozone C32 ST (6)	1,5	1,5
Résine (7)	20	20
Silane liq (8)	6,5	6,5
SAD (9)	2	2
DPG (10)	1,5	1,5
ZnO	1,5	1,5
Soufre	1,2	1,2
MBTS*	1,2	-
composé A	-	1,5

(1) polybutadiène avec 0,7% de 1-2 ; 1,7% de trans 1-4 ; 98% de cis 1-4 (Tg = -105°C) (% molaires)

5 (2) 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 (Tg = -24°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)

(3) noir de carbone

10 (4) Silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m<sup>2</sup>/g);

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

(6) Agent anti-ozonant

15 (7) Résine aliphatique (pure C5) « Hikorez A-1100 » commercialisée par la société KOLON

(8) agent de couplage

(9) acide stéarique : Stéarine « Pristeren » de la société Uniquema

(10) Diphénylguanidine (Perkacit DPG de la société Flexsys)

\* MBTS de la société G- QUIMICA commercialisé sous la référence Rubator MBTS

5 Les propriétés rhéométriques à 150°C sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Essais	C1	C2
k	0,59	0,42
T0 (min)	0,92	8,24

10

Les propriétés rhéométriques obtenues pour les compositions selon l'invention montrent que le composé A peut être utilisé comme accélérateur de vulcanisation dans des compositions de caoutchouc comprenant une ou des charges renforçantes.

15

## 2. Exemple 2

20 L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant le MBTS à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition C1), avec les propriétés d'une composition de caoutchouc selon l'invention comprenant le composé A à différentes  
25 teneurs (compositions C2 et C3) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation.

Les formulations des compositions sont données dans le tableau 3 ci-dessous. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

30

Tableau 3

Essais	C1	C2	C3
NR (1)	100	100	100
Noir de carbone (N234)	47	47	47
SAD (2)	2,5	2,5	2,5
ZnO	2,7	2,7	2,7
Soufre	1,5	1,5	1,5
MBTS (3)	0,38	-	-
composé A	-	0,47	0,24

5

(1) caoutchouc naturel

(2) Stéarine « Pristeren » de la société Uniquema

(3) MBTS de la société G- QUIMICA commercialisé sous la référence Rubator MBTS

10

Les propriétés rhéométriques à 150°C sont données dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

15

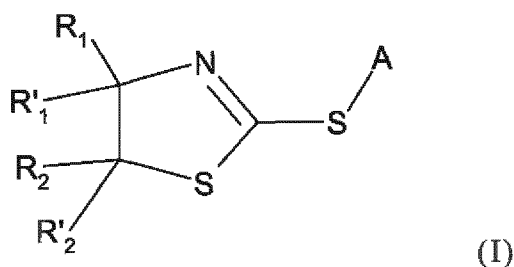
Essais	C1	C2	C3
k	0,32	0,50	0,21
T0 (min)	1,21	4,83	4,11

Les propriétés rhéométriques obtenues pour les compositions selon l'invention montrent que le composé A peut être utilisé comme accélérateur de vulcanisation dans des compositions de caoutchouc comprenant une ou des charges renforçantes.

20

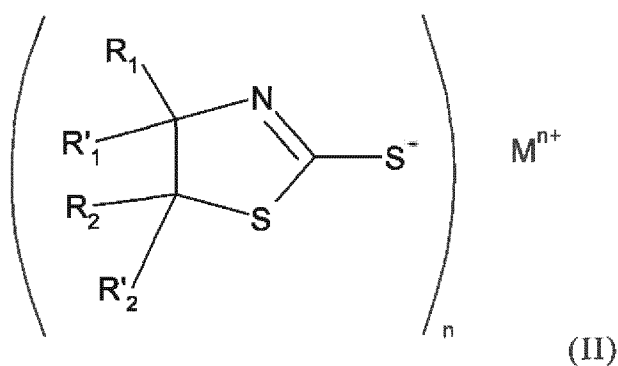
## REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, caractérisée en ce que ledit système de vulcanisation comprend un ou plusieurs composés thiazolines choisis parmi les composés de formule



10

et



15

où

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs

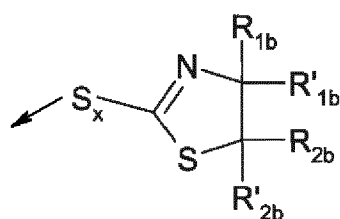
20

hétéroatomes,  $R_1$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_2$  ou  $R'_2$ ,  $R_2$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_1$  ou  $R'_1$ ,

-A est choisi parmi

5

- -H,
- un groupe



(III)

10

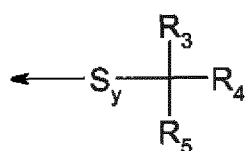
où

$R_{1b}$  est identique à  $R_1$ ,  $R_{2b}$  est identique à  $R_2$ ,  $R'_{1b}$  est identique à  $R'_1$ ,  $R'_{2b}$  est identique à  $R'_2$ ,

$x$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

15

- un groupe



20

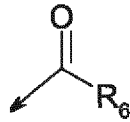
où  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$  ne contenant pas d'hétéroatome,

$y$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

25

- un groupe

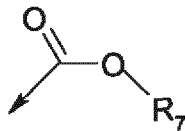




où  $R_6$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  ne représentent pas simultanément H,

5

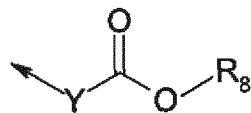
- un groupe



10

où  $R_7$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe

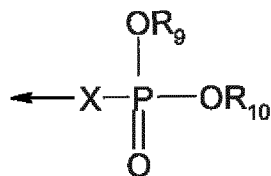


15

où Y est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_8$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

20

- un groupe



25

où X est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

$R_9$  et  $R_{10}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

5  $R_{11}$  est un groupe



où  $R_{11}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

10

$M^{n+}$  représente un cation métallique ou non métallique,  $n$  représente un entier variant entre 1 et 4.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

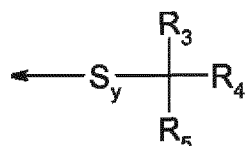
15

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent chacun H.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que deux radicaux choisis parmi  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  représentent un groupe méthyle, les deux autres représentant H.

20

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que A est un groupe



25

où  $y$ ,  $R_3$  à  $R_5$  sont tels que définis dans la revendication 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes  $R_3$  à  $R_{11}$  sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupes X et Y sont choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que  $M^{n+}$  est un cation métallique choisi parmi  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , et  $Li^+$ .

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que  $M^{n+}$  est un cation non métallique.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou lesdits composés thiazolines représentent de 0,1 à 7 pce, de préférence de 0,2 à 7 pce, de préférence encore de 0,5 à 7 pce, mieux de 0,5 à 5 pce (parties en poids pour cent d'élastomère diénique).

15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les élastomères diéniques sont choisis dans le groupe constitué par les polybutadiènes, le caoutchouc naturel, les polyisoprènes de synthèse, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces  
20 élastomères.

12. 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, de préférence le noir de carbone.

25 13. 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.

30 14. 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 :

- incorporer à ou auxdits élastomères diéniques, au cours d'une première étape, la ou les charges renforçantes, en malaxant

thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape, le système de réticulation et malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 110°C.

5

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel entre le malaxage thermomécanique et l'incorporation du système de réticulation, on procède au refroidissement de l'ensemble à une température inférieure ou égale à 100°C.

10

16. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile.

15

17. Article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

18. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

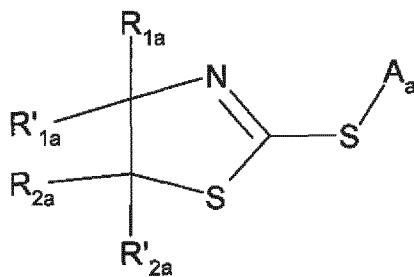
20

19. Bande de roulement comprenant une composition de caoutchouc telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13.

25

20. Utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazolines de formule (I) et/ou (II) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

21. Thiazoline de formule

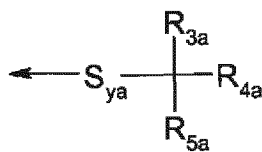


(I')

où

5  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_{1a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{2a}$  ou  $R'_{2a}$ ,  $R_{2a}$  pouvant former un cycle non aromatique avec  $R_{1a}$  ou  $R'_{1a}$ ,

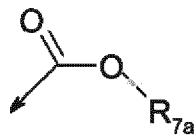
10 - $A_a$  est choisi parmi  
- un groupe



15 où  $R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

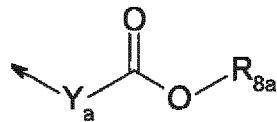
$y_a$  est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,

20 - un groupe



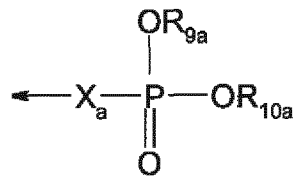
25 où  $R_{7a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

- un groupe



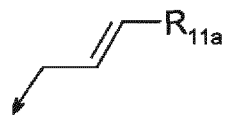
où  $Y_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_{8a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que si  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent simultanément H,  $Y_a$  est une chaîne alkylène en  $C_1-C_{10}$  et  $R_{8a}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ ,

10 - un groupe



où  $X_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;  
 $R_{9a}$  et  $R_{10a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

20 - un groupe



où  $R_{11a}$  est H ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, à la condition que  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou cycloalkyle en  $C_3-C_{18}$ .

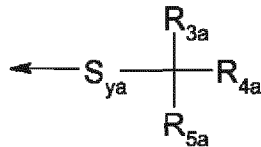
25

22. Thiazoline selon la revendication 21, caractérisée en ce que  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

5 23. Thiazoline selon la revendication 22, caractérisée en ce que  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent chacun H.

24. Thiazoline selon la revendication 22, caractérisée en ce que deux radicaux choisis parmi  $R_{1a}$ ,  $R_{2a}$ ,  $R'_{1a}$  et  $R'_{2a}$  représentent un groupe méthyle, les deux autres représentant H.

10 25. Thiazoline selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisée en ce que  $A_a$  est un groupe



où  $y_a$ ,  $R_{3a}$  à  $R_{5a}$  sont tels que définis dans la revendication 21.

15 26. Thiazoline selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, caractérisée en ce que les groupes  $R_{3a}$  à  $R_{5a}$  et  $R_{7a}$  à  $R_{11a}$  sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

20 27. Thiazoline selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée en ce que les groupes  $X_a$  et  $Y_a$  sont choisis indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2012/056905

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08K5/00 C08K5/46 C08K5/47 B60C1/00 C07D275/00  
 C07D277/02  
 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 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 practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 040 053 A (D AMICO JOHN J) 19 June 1962 (1962-06-19)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	column 1, lines 9-22 column 2, line 47 - column 3, line 27 -----	5-9,14, 15,21-27
Y	US 2 866 778 A (RICHARD LESHIN) 30 December 1958 (1958-12-30)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	column 1, lines 15-32 column 2, lines 21-33 column 3, lines 55-73 table 1 ----- -/--	5-9,14, 15,21-27

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 application or patent 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  30 May 2012	Date of mailing of the international search report  11/06/2012
--	--

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

International application No

PCT/EP2012/056905

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/267247 A1 (STEGER LOTHAR [DE] ET AL) 1 December 2005 (2005-12-01)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	page 5, paragraph 68-77 table 1 page 6, paragraph 80	5-9,14, 15,21-27
Y	----- US 2 782 139 A (HILL RUTHERFORD B ET AL) 19 February 1957 (1957-02-19)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	column 1, line 60 - column 2, line 26 -----	5-9,14, 15,21-27

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/056905
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3040053	A	19-06-1962	NONE	
US 2866778	A	30-12-1958	GB 791068 A	19-02-1958
			LU 34224 A	30-05-2012
			US 2866778 A	30-12-1958
US 2005267247	A1	01-12-2005	AT 427977 T	15-04-2009
			BR PI0501781 A	24-01-2006
			CN 1702106 A	30-11-2005
			DE 102004026317 A1	15-12-2005
			EP 1600472 A1	30-11-2005
			JP 2005336483 A	08-12-2005
			KR 20060048104 A	18-05-2006
			US 2005267247 A1	01-12-2005
US 2782139	A	19-02-1957	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/056905

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08K5/00 C08K5/46 C08K5/47 B60C1/00 C07D275/00 C07D277/02 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K 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, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 040 053 A (D AMICO JOHN J) 19 juin 1962 (1962-06-19)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	colonne 1, ligne 9-22 colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 27 -----	5-9,14, 15,21-27
Y	US 2 866 778 A (RICHARD LESHIN) 30 décembre 1958 (1958-12-30)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	colonne 1, ligne 15-32 colonne 2, ligne 21-33 colonne 3, ligne 55-73 tableau 1 -----	5-9,14, 15,21-27
	-/--	
<input checked="" 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
30 mai 2012		11/06/2012
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

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2005/267247 A1 (STEGER LOTHAR [DE] ET AL) 1 décembre 2005 (2005-12-01)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	page 5, alinéa 68-77 tableau 1 page 6, alinéa 80	5-9,14, 15,21-27
Y	----- US 2 782 139 A (HILL RUTHERFORD B ET AL) 19 février 1957 (1957-02-19)	1-4, 10-13, 16,17,20
A	colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 26 -----	5-9,14, 15,21-27

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/056905

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3040053	A	19-06-1962	AUCUN
US 2866778	A	30-12-1958	GB 791068 A 19-02-1958 LU 34224 A 30-05-2012 US 2866778 A 30-12-1958
US 2005267247	A1	01-12-2005	AT 427977 T 15-04-2009 BR PI0501781 A 24-01-2006 CN 1702106 A 30-11-2005 DE 102004026317 A1 15-12-2005 EP 1600472 A1 30-11-2005 JP 2005336483 A 08-12-2005 KR 20060048104 A 18-05-2006 US 2005267247 A1 01-12-2005
US 2782139	A	19-02-1957	AUCUN