

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
3 July 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 03/054075 A1**

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **C08K 5/548**,  
C08L 21/00, B60C 1/00 (FR). **TARDIVAT, Jean-Claude** [FR/FR]; 7, rue du  
Docteur Chibret, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
- (21) International Application Number: PCT/EP02/14522 (74) Agent: **RIBIERE, Joël**; M.F.P. Michelin, SGD/LG/PI  
-F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (22) International Filing Date:  
19 December 2002 (19.12.2002) (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Filing Language: English (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK,  
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
01/16853 20 December 2001 (20.12.2001) FR
- (71) Applicant (*for all designated States except CA, MX, US*): **SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR];  
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): **MICHE-  
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];  
Route Louis Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot  
(CH).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (*for US only*): **ARAUJO DA  
SILVA, José, Carlos** [FR/FR]; 2, rue Maupassant,  
F-63430 Pont-du-Chateau (FR). **BLANCHARD, Chris-  
tiane** [FR/FR]; 3, rue des Chaneaux, F-63200 Marsat  
(FR). **MIGNANI, Gérard** [FR/FR]; 2, avenue des  
Frères-Lumières, F-69008 Lyon (FR). **PAGANO, Salva-  
tore** [FR/FR]; 48, avenue Gambetta, F-63400 Chamalières

**Published:**

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TYRE COMPRISING A COUPLING AGENT WITH POLYTHIOSUPLHENAMIDE FUNCTION

(57) Abstract: The invention concerns an elastomeric composition for making tyres, based on at least (i) a diene elastomer, (ii) an inorganic filler as reinforcing filler and (iii), as coupling agent (inorganic filler/diene elastomer), an organosilicon compound at least bifunctional capable of being grafted on the elastomer by means of a sulphur group with polythiosulphenamide function, of formula:  $\equiv\text{Si} - \text{A} - \text{S}_x - \text{NR}^1\text{R}^2$ , wherein: A is a linear or branched, divalent binding group, enabling to bind the polythiosulphenamide group to a silicon atom of the organosilicon compound; x is an integer or fractional number between 2 and 4; R<sup>1</sup> represents hydrogen or a monovalent hydrocarbon group; R<sup>2</sup> represents a monovalent hydrocarbon group selected among linear or branched C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> alkyl radicals, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> cycloalkyl radicals, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl radicals and (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) alkyl radicals; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may together with the nitrogen atom whereto they are bound form a single hydrocarbon cycle. The invention also concerns tyres and tyre running treads comprising such a composition.



WO 03/054075 A1

**COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE  
COMPORTANT UN AGENT DE COUPLAGE A FONCTION POLYTHIOSULFENAMIDE**

5 La présente invention se rapporte aux compositions d'élastomères diéniques renforcées d'une charge blanche ou inorganique, destinées particulièrement à la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis pour pneumatiques, notamment de bandes de roulement de ces pneumatiques.

10 Elle est plus particulièrement relative à l'utilisation, dans de telles compositions, d'agents de liaison pour le couplage de charges inorganiques renforçantes et d'élastomères diéniques.

On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice  
15 élastomérique sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où la charge présente une très bonne aptitude, d'une part à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec l'élastomère et à se désagglomérer, d'autre part à se disperser de façon homogène dans cette matrice.

20 De manière tout à fait connue, le noir de carbone présente de telles aptitudes, ce qui n'est en général pas le cas des charges inorganiques. En effet, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge inorganique ont une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomérique, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions ont pour conséquence néfaste de limiter la  
25 dispersion de la charge et donc les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les liaisons (charge inorganique/élastomère) susceptibles d'être créées pendant l'opération de mélangeage, étaient effectivement obtenues. Ces interactions tendent d'autre part à augmenter la viscosité des compositions de caoutchouc et donc à rendre leur mise en œuvre à l'état cru ("processabilité")  
30 plus difficile qu'en présence de noir de carbone.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré cependant nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation de leur résistance à l'usure. Ceci a été  
35 rendu possible notamment grâce à la découverte de nouvelles compositions de caoutchouc renforcées de charges inorganiques spécifiques qualifiées de "renforçantes", capables de rivaliser du point de vue renforçant avec un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique, tout en offrant à ces compositions une hystérèse plus faible, synonyme d'une plus basse résistance au roulement pour les pneumatiques les comportant, ainsi que des  
40 propriétés d'adhérence élevées sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

De telles compositions de caoutchouc, comportant des charges inorganiques renforçantes par exemple du type silices ou alumines, ont par exemple été décrites dans les brevets ou  
45 demandes de brevet EP 501 227 ou US 5 227 425, EP 735 088 ou US 5 852 099, EP 810 258 ou US 5 900 449, EP 881 252, WO99/02590, WO99/06480, WO00/05300, WO00/05301.

**COPIE DE CONFIRMATION**

- 2 -

- On citera en particulier les documents EP 501 227, EP 735 088 ou EP 881 252 qui divulguent des compositions de caoutchouc diénique renforcées de silices précipitées à haute dispersibilité, de telles compositions permettant de fabriquer des bandes de roulement ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure. De telles compositions présentant un tel compromis de propriétés contradictoires sont également décrites dans la demande EP 810 258, avec, à titre de charges inorganiques renforçantes, des alumines spécifiques à dispersibilité élevée.
- L'utilisation de ces charges inorganiques spécifiques, hautement dispersibles, a certes réduit les difficultés de mise en œuvre à l'état cru des compositions de caoutchouc les contenant, mais cette mise en œuvre reste néanmoins plus difficile que pour les compositions chargées conventionnellement de noir de carbone.
- En particulier, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage, encore appelé agent de liaison, qui a pour fonction d'assurer la liaison entre la surface des particules de charge inorganique et l'élastomère, tout en facilitant la dispersion de cette charge inorganique au sein de la matrice élastomérique.
- Par agent de "couplage" (charge inorganique/élastomère), on entend de manière connue un composé apte à établir une connexion suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique et l'élastomère diénique ; un tel agent de couplage, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:
- Y représente un groupe fonctionnel (fonction "Y ") qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge inorganique, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge inorganique (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice) ;
  - X représente un groupe fonctionnel (fonction "X") capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère diénique, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre ;
  - T représente un groupe organique divalent permettant de relier Y et X.
- Les agents de couplage ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de charge inorganique qui de manière connue peuvent comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge inorganique mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère diénique.
- Des agents de couplage, notamment (silice/élastomère diénique), ont été décrits dans de nombreux documents, les plus connus étant des organosilanes bifonctionnels porteurs de trois fonctions organoxysilyle (notamment alkoxysilyle) à titre de fonction Y, et, à titre de fonction X, d'au moins une fonction capable de réagir avec l'élastomère diénique telle que notamment un groupe fonctionnel soufré (i.e., comportant du soufre).

45

- 3 -

Ainsi, il a été proposé dans les demandes de brevet FR 2 094 859 ou GB 1 310 379 d'utiliser un agent de couplage mercaptoalkoxysilane pour la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques. Il fut rapidement mis en évidence et il est aujourd'hui bien connu que les mercaptoalkoxysilanes sont susceptibles de procurer d'excellentes propriétés de couplage silice/élastomère, mais que l'utilisation industrielle de ces agents de couplage n'est pas possible en raison de la très forte réactivité des fonctions soufrées type thiols -SH (fonctions "X") conduisant très rapidement au cours de la préparation des compositions de caoutchouc, dans un mélangeur interne, à des vulcanisations prématurées encore appelées "grillage" ("scorching"), à des viscosités à l'état cru très élevées, en fin de compte à des compositions de caoutchouc quasiment impossibles à travailler et à mettre en œuvre industriellement. Pour illustrer ce problème, on peut citer par exemple les documents FR 2 206 330, US 3 873 489, US 4 002 594.

Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé de remplacer ces mercaptoalkoxysilanes par des alkoxysilanes polysulfurés, notamment des polysulfures de bis-(alkoxysilylpropyle) tels que décrits dans de très nombreux documents (voir par exemple FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3 842 111, US 3 873 489, US 3 997 581). Parmi ces polysulfures, doit être cité notamment le tétrasulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPT) ou le disulfure de bis 3-triéthoxysilylpropyle (en abrégé TESPDP).

Ces alkoxysilanes polysulfurés, en particulier le TESPT, sont généralement considérés comme les produits apportant, pour des vulcanisats comportant une charge inorganique renforçante, en particulier de la silice, le meilleur compromis en termes de sécurité au grillage, de processabilité et de pouvoir renforçant. Ils sont à ce titre les agents de couplage les plus utilisés aujourd'hui dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques.

Or, de manière inattendue, la Demanderesse a découvert lors de ses recherches que des agents de couplage spécifiques peuvent offrir, dans les compositions de caoutchouc pour pneumatique, un compromis de performances encore amélioré comparativement à l'emploi d'alkoxysilanes polysulfurés, en particulier du TESPT.

Ces agents de couplage sont des composés organosiliciés qui ont comme caractéristique essentielle d'être porteurs, à titre de fonction X, d'un groupe fonctionnel polythiosulfénamide particulier. Ils ne posent pas les problèmes précités de grillage prématuré posés notamment par les mercaptosilanes, tout en offrant aux compositions de caoutchouc des propriétés de renforcement élevées combinées d'une part à une excellente processabilité à l'état cru et une très bonne aptitude à la vulcanisation.

En conséquence, un premier objet de l'invention concerne une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant au moins, comme constituants de base, (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique à titre de charge renforçante et (iii), à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré à fonction polythiosulfénamide, de formule:

45



dans laquelle:

- A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;
- 5 - x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;
- R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;
- R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles ;
- 10 - R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention pour la fabrication de pneumatiques ou pour la fabrication de produits semi-finis destinés à de tels pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement, les nappes d'armature de sommet, les flancs, les nappes d'armature de carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

20

L'invention a d'autre part pour objet ces pneumatiques et ces produits semi-finis eux-mêmes, lorsqu'ils comportent une composition élastomérique conforme à l'invention, ces pneumatiques étant destinés à équiper des véhicules de tourisme, véhicules 4x4 (à 4 roues motrices), SUV ("*Sport Utility Vehicles*"), deux roues (notamment vélos ou motos), comme des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, "Poids-lourd" - i.e., métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route -, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

25

L'invention concerne en particulier les bandes de roulement de pneumatiques, ces bandes de roulement pouvant être utilisées lors de la fabrication de pneumatiques neufs ou pour le rechapage de pneumatiques usagés ; grâce aux compositions de l'invention, ces bandes de roulement présentent à la fois une faible résistance au roulement, une très bonne adhérence et une résistance élevée à l'usure.

30

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques, un tel procédé comportant les étapes suivantes:

35

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur, au moins:
  - une charge inorganique renforçante ;
  - 40 - à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- 45 • refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;

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

et étant caractérisé en ce que ledit groupe soufré répond à la formule (I) précitée.

5 L'invention a d'autre part pour objet l'utilisation comme agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), dans une composition à base d'élastomère diénique renforcée par une charge inorganique destinée à la fabrication de pneumatiques, d'un composé organosilicié au moins bifonctionnel, greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré, à fonction polythiosulfénamide, répondant à la formule (I) précitée.

10

L'invention a enfin pour objet un procédé pour coupler une charge inorganique et un élastomère diénique, dans une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, un tel procédé comportant les étapes suivantes:

- 15
- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur, au moins:
    - une charge inorganique renforçante ;
    - à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré,
- 20
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs étapes, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
  - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

et étant caractérisé en ce que ledit groupe soufré répond à la formule (I) précitée.

25

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent, ainsi que de la figure unique relative à ces exemples qui représente des courbes de variation de module en fonction de l'allongement pour des compositions de caoutchouc diénique, conformes ou non à l'invention.

30

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

35 Les compositions de caoutchouc sont caractérisées avant et après cuisson, comme indiqué ci-après.

### I-1. Plasticité Mooney

40 On utilise un consistomètre oscillant tel que décrit dans la norme française NF T 43-005 (1991). La mesure de plasticité Mooney se fait selon le principe suivant : la composition à l'état cru (i.e., avant cuisson) est moulée dans une enceinte cylindrique chauffée à 100°C. Après une minute de préchauffage, le rotor tourne au sein de l'éprouvette à 2 tours/minute et on mesure le couple utile pour entretenir ce mouvement après 4 minutes de rotation. La plasticité Mooney (ML 1+4) est exprimée en "unité Mooney" (UM, avec 1 UM=0,83 Newton.mètre).

45

### I-2. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C, conformément à la norme française NF T 43-005 (1991). L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de déterminer le temps de grillage des compositions de caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5 (cas d'un grand rotor), exprimé en minutes, et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de l'indice consistométrique (exprimée en UM) de 5 unités au dessus de la valeur minimale mesurée pour cet indice.

### I-3. Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils sont effectués conformément à la norme française NF T 46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde élongation (i.e. après un cycle d'accommodation) les modules sécants nominaux (ou contraintes apparentes, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), 100% d'allongement (notés MA100) et 300% d'allongement (notés MA300). On mesure également les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %). Toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions normales de température ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et d'hygrométrie ( $50 \pm 5\%$  d'humidité relative), selon la norme française NF T 40-101 (décembre 1979).

Un traitement des enregistrements de traction permet également de tracer la courbe de module en fonction de l'allongement (voir figure annexée), le module utilisé ici étant le module sécant vrai mesuré en première élongation, calculé en se ramenant à la section réelle de l'éprouvette et non à la section initiale comme précédemment pour les modules nominaux.

### I-4. Propriétés rhéométriques

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983). L'évolution du couple rhéométrique en fonction du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) :  $T_i$  est le délai d'induction, c'est-à-dire le 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 ( $C_{\min}$ ) et maximum ( $C_{\max}$ ). On mesure également l'écart (noté  $\Delta$ couple exprimé en dN.m) entre  $C_{\max}$  et  $C_{\min}$  qui permet d'apprécier le rendement de vulcanisation, ainsi que 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 quant à elle d'apprécier la cinétique de vulcanisation (plus K est élevée, plus la cinétique est rapide).

## II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

5 Les compositions de caoutchouc selon l'invention sont à base d'au moins chacun des constituants suivants: (i) un (au moins un) élastomère diénique, (ii) une (au moins une) charge inorganique à titre de charge renforçante, (iii) un (au moins un) composé organosilicié spécifique en tant qu'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique).

10 Bien entendu, par l'expression composition "à base de", il faut entendre une composition comportant le mélange et/ou le produit de réaction *in situ* 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, notamment au cours de sa vulcanisation.

### 15 II-1. Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend 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).

20 De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "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).

25 C'est ainsi, par exemple, 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%).

30 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%.

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

- (a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ;
- (b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone ;
- (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 ;

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

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention, en particulier lorsque la composition de caoutchouc est destinée à une bande de roulement de pneumatique, est en premier lieu 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 vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

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

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>, mesurée selon norme ASTM D3418-82) 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 T<sub>g</sub> comprise entre -25°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 en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une T<sub>g</sub> comprise entre -20°C et -70°C.

En résumé, de manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), 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).

La composition conforme à l'invention est particulièrement destinée à une bande de roulement pour pneumatique, qu'il s'agisse d'un pneumatique neuf ou usagé (cas d'un rechapage).

Dans le cas d'un pneumatique pour véhicule tourisme, l'élastomère diénique est par exemple un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou d'un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), ou encore BR/NR (ou BR/IR). Dans le cas d'un élastomère SBR, on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre -20°C et -55°C. Un tel copolymère SBR, de préférence préparé en solution (SSBR), est éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène (BR) possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

Dans le cas d'un pneumatique pour véhicule utilitaire, notamment pour véhicule Poids-lourd, l'élastomère diénique est notamment un élastomère isoprénique; 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%. Pour un tel pneumatique pour véhicule utilitaire, l'élastomère diénique peut être aussi constitué, en tout ou partie, d'un autre élastomère fortement insaturé tel que, par exemple, un élastomère SBR.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM, que ce copolymère soit par exemple utilisé ou non en mélange avec un ou plusieurs des élastomères diéniques fortement insaturés cités précédemment.

Les compositions de l'invention peuvent 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

La charge blanche ou inorganique utilisée à titre de charge renforçante peut constituer la  
5 totalité ou une partie seulement de la charge renforçante totale, dans ce dernier cas associée  
par exemple à du noir de carbone.

De préférence, dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention, la charge  
10 inorganique renforçante constitue la majorité, i.e. plus de 50 % en poids de la charge  
renforçante totale, plus préférentiellement plus de 80 % en poids de cette charge renforçante  
totale.

Dans la présente demande, on entend par "charge inorganique renforçante", de manière  
connue, une charge inorganique ou minérale, quelles que soient sa couleur et son origine  
15 (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche" ou parfois charge "claire" par  
opposition au noir de carbone, cette charge inorganique étant 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 capable de remplacer, dans sa  
fonction de renforcement, une charge conventionnelle de noir de carbone de grade  
20 pneumatique.

Préférentiellement, la charge inorganique renforçante est une charge minérale du type silice  
(SiO<sub>2</sub>) ou alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou un mélange de ces deux charges.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment  
25 toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface  
spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g. Les  
silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS") sont préférées, en particulier lorsque  
l'invention est mise en œuvre pour la fabrication de pneumatiques présentant une faible  
30 résistance au roulement ; par silice hautement dispersible, on entend de manière connue toute  
silice ayant une aptitude importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice  
élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur  
coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles  
préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV3380 de  
35 la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-  
Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices  
précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la  
demande EP-A-0 735 088.

L'alumine renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant  
40 une surface BET allant de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement entre 60 et 250 m<sup>2</sup>/g, une  
taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à  
200 nm, telle que décrite dans la demande EP-A-0 810 258 précitée. Comme exemples non  
limitatifs de telles alumines renforçantes, on peut citer notamment les alumines "Baikalox"  
45 "A125", "CR125", "D65CR" de la société Baikowski.

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

Lorsque les compositions de caoutchouc de l'invention sont utilisées comme bandes de roulement de pneumatiques, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 60 et 250 m<sup>2</sup>/g, plus  
10 préférentiellement comprise entre 80 et 200 m<sup>2</sup>/g.

La charge inorganique renforçante peut être également utilisée en coupage (mélange) avec du noir de carbone. Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF, conventionnellement utilisés dans les pneumatiques et  
15 particulièrement dans les bandes de roulement des pneumatiques. A titre d'exemples non limitatifs de tels noirs, on peut citer les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

La quantité de noir de carbone présente dans la charge renforçante totale peut varier dans de larges limites, cette quantité de noir de carbone étant préférentiellement inférieure à la  
20 quantité de charge inorganique renforçante présente dans la composition de caoutchouc.

Dans les compositions conformes à l'invention, en particulier dans les bandes de roulement incorporant de telles compositions, on préfère utiliser, en faible proportion, un noir de carbone en association avec la charge inorganique renforçante, à un taux préférentiel compris entre 2 et  
25 20 pce, plus préférentiellement compris dans un domaine de 5 à 15 pce. Dans les fourchettes indiquées, on bénéficie des propriétés colorantes (agent de pigmentation noire) et anti-UV des noirs de carbone, sans pénaliser par ailleurs les performances typiques apportées par la charge inorganique renforçante, à savoir faible hystérèse (résistance au roulement diminuée) et adhérence élevée sur sol mouillé, enneigé ou verglacé.

30 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (charge inorganique renforçante plus noir de carbone le cas échéant) est compris entre 10 et 200 pce, plus préférentiellement entre 20 et 150 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées ; en effet, le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est de manière connue  
35 nettement 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.

Pour les bandes de roulement de tels pneumatiques aptes à rouler à grande vitesse, la quantité  
40 de charge inorganique renforçante, en particulier s'il s'agit de silice, est de préférence comprise entre 30 et 140 pce, plus préférentiellement comprise dans un domaine de 50 à 120 pce.

Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue par adsorption de gaz à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller décrite dans "*The  
45 Journal of the American Chemical Society*" Vol. 60, page 309, février 1938, plus précisément selon la norme française NF ISO 9277 de décembre 1996 [méthode volumétrique multipoints

(5 points) - gaz: azote - dégazage: 1heure à 160°C - domaine de pression relative  $p/p_0$  : 0.05 à 0.17]. La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme française NF T 45-007 de novembre 1987 (méthode B).

- 5 Enfin, 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 organique renforçante, notamment un noir de carbone, recouvert au moins en partie d'une couche inorganique, par exemple de silice, nécessitant quant à elle l'utilisation d'un agent de couplage pour établir la liaison avec l'élastomère.

10

### II-3. Agent de couplage (composé organosilicié)

- Comme expliqué précédemment, un agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) est, de manière connue, porteur d'au moins deux fonctions, notées ici "Y" et "X", lui permettant de pouvoir se greffer, d'une part sur la charge inorganique renforçante au moyen de la fonction Y, par exemple un groupe hydroxyle ou un groupe hydrolysable, d'autre part sur l'élastomère diénique au moyen de la fonction X, par exemple une fonction soufrée.

- 20 Une caractéristique essentielle du composé organosilicié utilisé comme agent de couplage dans les compositions conformes à l'invention est que ce composé est greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré à fonction polythiosulfénamide, de formule:



dans laquelle:

25

- A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;
- $\text{R}^1$  représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;
- 30 -  $\text{R}^2$  représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi dans le groupe constitué par les alkyles, linéaires ou ramifiés, en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ , les cycloalkyles en  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{10}$ , les aryles en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$  et les  $(\text{C}_6$ - $\text{C}_{18})$ aryl- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_8)$ alkyles ;
- $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné.

35

On rappelle ici que par composé "organosilicié" (ou "organosilicique") doit être entendu, par définition, un composé organique renfermant au moins une liaison Carbone-Silicium.

- 40 Le groupe divalent A est choisi de préférence parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques, saturés ou insaturés, les groupes carbocycliques, saturés, insaturés ou/et aromatiques, monocycliques ou polycycliques, et les groupes présentant une partie hydrocarbonée aliphatique, saturée ou insaturée et une partie carbocyclique telle que définie ci-dessus.

- 45 Ce groupe A comporte de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, il représente plus préférentiellement une chaîne alkylène, un groupe cycloalkylène saturé, un groupe arylène, ou un groupe divalent constitué d'une combinaison d'au moins deux de ces groupes. Il est plus

préférentiellement choisi parmi les alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et les arylènes en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ; il peut être substitué ou interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, choisis en particulier parmi S, O et N.

5 Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel de l'invention, le groupe A représente un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, notamment méthylène, éthylène ou propylène, plus préférentiellement encore le propylène.

10 Dans la formule (I) ci-dessus, dans le cas où la voie de synthèse du composé considéré ne peut donner naissance qu'à une seule sorte de groupe polysulfuré, le nombre x est alors un nombre entier qui est égal à 2, 3 ou 4, de préférence égal à 2 ou 3.

15 Mais l'homme du métier comprendra aisément que ce nombre peut être un nombre moyen fractionnaire lorsque la voie de synthèse donne naissance à un mélange de groupes polysulfurés ayant chacun un nombre d'atomes de soufre différent ; dans un tel cas, le groupe polythiosulfénamide synthétisé est en fait constitué d'une distribution de polysulfures, allant du disulfure S<sub>2</sub> à des polysulfures plus lourds, centrée sur une valeur moyenne (en mole) des "x" (nombre fractionnaire) comprise entre 2 et 4, plus préférentiellement comprise entre 2 et 3.

20 Le groupe hydrocarboné monovalent représenté par R<sup>1</sup> peut être aliphatique, linéaire ou ramifié, ou carbocyclique, notamment aromatique ; il peut être substitué ou non substitué, saturé ou insaturé.

25 Dans le cas d'un groupe hydrocarboné aliphatique, ce dernier comprend notamment de 1 à 25 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 12 atomes de carbone.

30 A titre d'exemple de groupe hydrocarboné aliphatique saturé, on peut citer les groupes alkyle tels que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, 2-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, hexyle, isohexyle, néohexyle, 1-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1-méthyl-1-éthylpropyle, heptyle, 1-méthylhexyle, 1-propylbutyle, 4,4-diméthylpentyle, octyle, 1-méthylheptyle, 2-éthylhexyle, 5,5-diméthylhexyle, nonyle, décyle, 1-méthylnonyle, 3,7-diméthyl-octyle et 7,7-diméthyl-octyle.

35 Les groupes hydrocarbonés aliphatiques insaturés utilisables comprennent une ou plusieurs insaturations, de préférence une, deux ou trois insaturations de type éthylénique (double liaison) ou/et acétylénique (triple liaison). Des exemples en sont les groupes alcényle ou alcynyle dérivant des groupes alkyle définis ci-dessus par élimination de deux atomes d'hydrogène, ou plus. De manière préférée, les groupes hydrocarbonés aliphatiques insaturés  
40 comprennent une seule insaturation.

Par radical carbocyclique, est entendu un radical monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitué, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>. De façon avantageuse, il s'agit d'un radical en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> de préférence mono-, bi- ou tricyclique. Lorsque le radical carbocyclique comprend  
45 plus d'un noyau cyclique (cas des carbocycles polycycliques), les noyaux cycliques sont condensés deux à deux. Deux noyaux condensés peuvent être orthocondensés ou

péricondensés. Le radical carbocyclique peut comprendre, sauf indications contraires, une partie saturée et/ou une partie aromatique et/ou une partie insaturée.

5 Des exemples de radicaux carbocycliques saturés sont les groupes cycloalkyle. De manière préférée, les groupes cycloalkyle sont en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, mieux encore en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. On peut citer notamment les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, adamantyle ou norbornyle.

10 Le carbocycle insaturé ou toute partie insaturée de type carbocyclique présente une ou plusieurs insaturation éthyléniques, de préférence une, deux ou trois. Il comporte avantagement de 6 à 50 atomes de carbone, mieux encore de 6 à 20, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone.

15 Des exemples de carbocycles insaturés sont les groupes cycloalcényles en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Des exemples de radicaux carbocycliques aromatiques sont les groupes aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et notamment phényle, naphthyle, anthryle et phénanthryle.

20 Un groupe présentant à la fois une partie aliphatique hydrocarbonée et une partie carbocyclique telles que définies ci-dessus est, par exemple, un groupe arylalkyle tel que benzyle, ou un groupe alkylaryle tel que tolyle.

25 Les substituants des groupes ou parties aliphatiques hydrocarbonés et des groupes ou parties carbocycliques sont, par exemple, des groupes alkoxyles dans lesquels la partie alkyle est préférentiellement telle que définie ci-dessus.

30 R<sup>1</sup> comporte de préférence de 1 à 25 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation particulièrement préférentiel, R<sup>1</sup> est choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles.

35 Plus préférentiellement encore, R<sup>1</sup> est choisi dans le groupe constitué par hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, benzyle et phényle, en particulier parmi hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle.

40 Le radical R<sup>2</sup> est de préférence choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> (notamment propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, hexyle), les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> (notamment cyclopentyle ou cyclohexyle), les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (notamment phényle) et les (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyles (notamment benzyle). Plus préférentiellement encore, R<sup>2</sup> est choisi parmi propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle.

45 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> peuvent en outre former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné, un tel cycle hydrocarboné ayant de préférence de 5 à 7 chaînons et comportant dans le cycle 3 à 6 atomes de carbone, au moins un atome d'azote et éventuellement une ou deux double(s) liaison(s) insaturée(s).

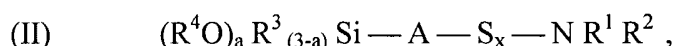
Comme cycles uniques que peuvent former ensemble les substituants R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> de l'atome d'azote présent dans la formule (I), on citera par exemple les cycles suivants où la valence libre portée par un atome d'azote est liée au groupe S<sub>x</sub> : le pyrrole, l'imidazole, le pyrazole, la pyrrolidine, la Δ<sup>2</sup>-pyrroline, l'imidazolidine, la Δ<sup>2</sup>-imidazoline, la pyrazolidine, la Δ<sup>3</sup>-pyrazoline, la pipéridine ; des exemples préférés sont : le pyrrole, l'imidazole et le pyrazole.

L'homme du métier saura adapter la nature de la fonction Y au composé organosilicié particulier considéré sur lequel est greffé, par l'intermédiaire du groupe de liaison A, le groupe polythiosulfénamide, cette fonction Y pouvant être différente, par exemple un groupe hydroxyle ou hydrolysable, selon le type de composé organosilicié considéré, notamment un silane ou un polysiloxane polyfonctionnel.

L'homme de métier comprendra que, par l'expression "silane polyfonctionnel", on entend un silane porteur d'une part d'une fonction Y consistant dans un, deux ou trois groupe(s) hydroxyle ou groupe(s) monovalent(s) hydrolysable(s) relié(s) à un atome de silicium, et d'autre part d'une fonction X consistant dans un groupe polythiosulfénamide de formule (I) qui est relié à l'atome de silicium de la fonction Y par le groupe de liaison divalent A. L'homme de métier comprendra aussi que, par l'expression "polysiloxane polyfonctionnel", on entend un polysiloxane porteur, dans la chaîne et/ou en bout(s) de chaîne, à titre de fonction Y, d'au moins un motif siloxyle équipé d'un, deux ou trois groupe(s) OH ou groupe(s) monovalent(s) hydrolysable(s), et, à titre de fonction X, d'au moins un motif siloxyle équipé d'un groupe polythiosulfénamide de formule (I).

Sans que ce mode de réalisation soit limitatif, le composé organosilicié de formule (I) est de préférence un composé silane porteur, à titre de fonction Y, d'un ou plusieurs (maximum égal à 3) groupes (OR) fixés sur un atome de Silicium, R représentant l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou ramifié (notamment alkyle).

Ainsi, à titre de composé organosilicié convenant particulièrement à l'invention, peut être utilisé un silane-polythiosulfénamide répondant à la formule générale:



dans laquelle:

- R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent ;
- R<sup>4</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, identique à ou différent de R<sup>3</sup> ;
- a est un entier égal à 1, 2 ou 3 ;
- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les définitions données supra.

L'homme du métier comprendra aisément qu'un tel composé organosilicié bifonctionnel de formule (II) comporte une (première) fonction "Y" [symbolisée par les 1 à 3 groupe(s) (OR<sup>4</sup>)<sub>a</sub> fixés à l'atome de Silicium] reliée, par l'intermédiaire du groupe de liaison A, au groupe fonctionnel polythiosulfénamide de formule (I) [(seconde) fonction "X" symbolisée par — S<sub>x</sub> — N R<sup>1</sup> R<sup>2</sup>].

Les radicaux  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés choisis notamment parmi les groupes hydrocarbonés aliphatiques, saturés ou insaturés, les groupes carbocycliques, saturés, insaturés ou/et aromatiques, monocycliques ou polycycliques, et les groupes présentant une partie hydrocarbonée aliphatique, saturée ou insaturée, et une partie carbocyclique telle que définie ci-dessus, comportant de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, ces différents groupes pouvant être substitués ou non substitués.

Les radicaux  $R^3$ , identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent de préférence un alkyle, un cycloalkyle ou un aryle. Ils sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les alkyles en  $C_1-C_8$ , les cycloalkyles en  $C_5-C_{10}$  (notamment cyclohexyle) et phényle. Plus préférentiellement encore,  $R^3$  est choisi dans le groupe constitué par les alkyles en  $C_1-C_6$  (notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle).

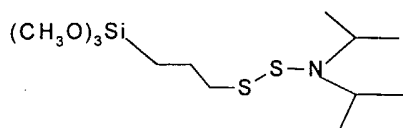
Les radicaux  $R^4$ , identiques ou différents s'ils sont plusieurs, représentent de préférence un alkyle, un cycloalkyle, un acyle ou un aryle. Ils sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les alkyles en  $C_1-C_8$ , éventuellement halogénés et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs ( $C_2-C_8$ ) alkoxy, les acyles en  $C_2-C_9$ , éventuellement halogénés et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs ( $C_2-C_8$ ) alkoxy, les cycloalkyles en  $C_5-C_{10}$  et les aryles en  $C_6-C_{18}$ . Plus préférentiellement encore,  $R^4$  est choisi dans le groupe constitué par les alkyles en  $C_1-C_8$  (notamment méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle,  $\beta$ -chloropropyle,  $\beta$ -chloroéthyle), éventuellement substitués par un ou plusieurs ( $C_2-C_8$ ) alkoxy (notamment méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy), les cycloalkyles en  $C_5-C_{10}$  et phényle.

Selon le meilleur mode de réalisation connu,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont choisis tous deux (si  $a \neq 3$ ) parmi les alkyles en  $C_1-C_4$ , en particulier parmi méthyle et éthyle.

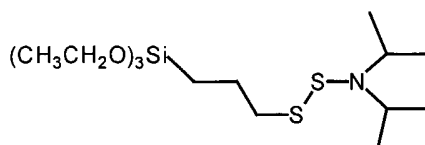
A titre de composés organosiliciés plus préférentiels utilisables dans les compositions de l'invention, on citera notamment les silanes-polythiosulfénamide de formule (II) dans lesquelles le groupement A représentent un alkylène en  $C_1-C_4$ , notamment méthylène, éthylène ou propylène (plus préférentiellement encore le propylène), les radicaux  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, représentant plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$ , en particulier méthyle ou éthyle, et plus particulièrement, parmi ces composés, les silanes-dithiosulfénamide pour lesquels  $x$  est égal à 2.

Parmi ces composés plus préférentiels de formule (II), on citera plus particulièrement les alcoxysilanes-polythiosulfénamide dans lesquels  $R^1$  est choisi dans le groupe plus préférentiel constitué par hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle,  $R^2$  étant quant à lui choisi dans le groupe plus préférentiel constitué par propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle, comme par exemple :

- le di(isopropyl)triméthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (III-1):

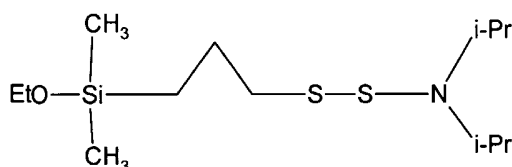


- le di(isopropyl)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (III-2) :

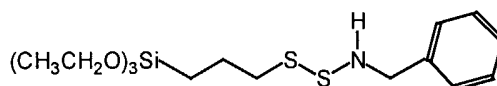


- le di(isopropyl)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide de formule (III-3) :

10

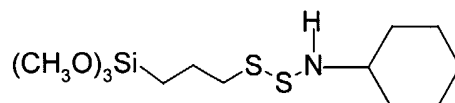


- le (N-benzylamine)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (IV) :



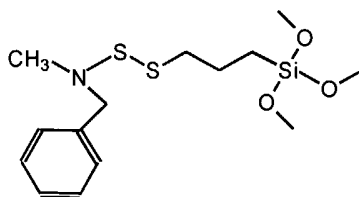
15

- le (N-cyclohexylamine)triméthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (V):



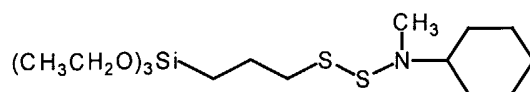
- le (N-méthyl-N-benzylamine)triméthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (VI):

20



25

- le (N-méthyl-N-cyclohexylamine)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (VII):



5

Comme autres composés préférentiels de formule (II), on peut citer:

- le di(isopropyl)méthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- 10 - le di(isopropyl)diméthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le di(isopropyl)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le di(isopropyl)diéthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-cyclohexylamine)méthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-cyclohexylamine)diméthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- 15 - le (N-cyclohexylamine)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-cyclohexylamine)diéthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-cyclohexylamine)méthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-cyclohexylamine)diméthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-cyclohexylamine)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- 20 - le (N-méthyl-N-cyclohexylamine)diéthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-benzylamine)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-benzylamine)diéthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-benzylamine)méthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-benzylamine)diméthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- 25 - le (N-méthyl-N-benzylamine)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-benzylamine)diéthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-benzylamine)méthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide ;
- le (N-méthyl-N-benzylamine)diméthoxyméthylsilylpropyldithio-sulfénamide.

30 Parmi les composés de formule générale (II) ci-dessus, sont tout particulièrement choisis ceux pour lesquels :

- $R^1$  et  $R^2$ , identiques ou différents, sont choisis tous deux parmi propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle, plus préférentiellement encore parmi propyle et isopropyle ;
- 35 -  $x$  est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4, plus préférentiellement encore égal à 2 ;
- $A$  est choisi parmi méthylène, éthylène ou propylène, plus préférentiellement encore représente le propylène ;
- $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, sont choisis tous deux (si  $a \neq 3$ ) parmi les alkyles en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement encore parmi méthyle et éthyle ;
- 40 -  $a$  est un entier égal à 1, 2 ou 3,

comme en particulier les silanes dithiosulfénamide de formules (III-1), (III-2) et (III-3) supra.

Les agents de couplage polyfonctionnels ci-dessus, porteurs d'un groupe polythiosulfénamide, ont montré une très bonne réactivité vis-à-vis des élastomères diéniques utilisés dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, et se sont révélés suffisamment efficaces à eux seuls pour le couplage de tels élastomères et d'une charge inorganique renforçante telle que silice. Sans que ceci soit limitatif, ils peuvent avantageusement constituer le seul agent de couplage présent dans les compositions de caoutchouc de l'invention.

De manière à tenir compte des différences de surface spécifique et de densité des charges inorganiques renforçantes susceptibles d'être utilisées, ainsi que des masses molaires des agents de couplage spécifiquement utilisés, il est préférable de déterminer le taux optimal d'agent de couplage en moles par mètre carré de charge inorganique renforçante, pour chaque charge inorganique renforçante utilisée ; ce taux optimal est calculé à partir du rapport pondéral [agent de couplage/charge inorganique-renforçante], de la surface BET de la charge et de la masse molaire de l'agent de couplage (notée  $M$  ci-après), selon la relation connue suivante:

$$(\text{moles/m}^2 \text{ charge inorganique}) = [\text{agent de couplage/charge inorganique}] (1/\text{BET}) (1/M)$$

Ainsi, préférentiellement, la quantité d'agent de couplage utilisée dans les compositions conformes à l'invention est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  moles par  $\text{m}^2$  de charge inorganique renforçante. Plus préférentiellement encore, la quantité d'agent de couplage est comprise entre  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $5 \cdot 10^{-6}$  moles par mètre carré de charge inorganique totale.

Compte tenu des quantités exprimées ci-dessus, de manière générale, la teneur en agent de couplage sera de préférence supérieure à 1 pce, plus préférentiellement comprise entre 2 et 20 pce. En dessous des minima indiqués l'effet risque d'être insuffisant, alors qu'au delà du maximum préconisé on n'observe généralement plus d'amélioration du couplage, alors que les coûts de la composition augmentent ; pour ces différentes raisons, cette teneur en agent de couplage est encore plus préférentiellement comprise entre 3 et 12 pce.

L'homme du métier saura ajuster cette teneur en agent de couplage en fonction de l'application visée, par exemple de la partie du pneumatique à laquelle est destinée la composition de l'invention, de la nature de l'élastomère diénique, de la quantité de charge inorganique renforçante utilisée et de la nature du composé organosilicié considéré.

Bien entendu, afin de réduire les coûts des compositions de caoutchouc, il est souhaitable d'en utiliser le moins possible, c'est-à-dire le juste nécessaire pour un couplage suffisant entre l'élastomère diénique et la charge inorganique renforçante. Son efficacité permet, dans un grand nombre de cas, d'utiliser l'agent de couplage à un taux préférentiel représentant entre 0,5% et 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante; des taux inférieurs à 15%, notamment inférieurs à 10%, sont plus particulièrement préférés.

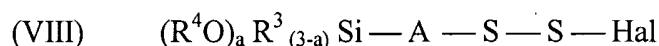
Enfin, on notera que le composé organosilicié précédemment décrit pourrait être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge inorganique renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant être liée ultérieurement à l'élastomère diénique, par l'intermédiaire de la fonction libre "X".

II-4. Synthèse de l'agent de couplage (composé organosilicié)

A titre d'exemple, des composés organosiliciés tels que décrits précédemment peuvent être préparés selon les voies de synthèse préférées indiquées ci-après (méthodes notées A à E).

A) Méthode "A"

Les composés organosiliciés de formule générale (II) dans laquelle  $x = 2$  (composés organosiliciés à fonction dithiosulfénamide) peuvent être obtenus notamment par réaction d'un halogénure de disulfure de formule:



dans laquelle A,  $R^3$ ,  $R^4$  et a sont tels que définis supra et Hal représente un halogène (brome, chlore, fluor ou iode, de préférence chlore), sur l'amine appropriée de formule:



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  sont tels que définis supra, en présence d'une base, de préférence une base organique.

Des bases appropriées sont, par exemple, la N-méthylmorpholine, la triéthylamine, la tributylamine, la diisopropyléthylamine, la dicyclohexylamine, la N-méthylpipéridine, la pyridine, la 4-(1-pyrrolidiny)pyridine, la picoline, la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine, la 2,6-di-t-butyl-4-méthylpyridine, la quinoléine, la N,N-diméthylaniline, la N,N-diéthylaniline, le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ène (DBU), le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN) et le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO ou triéthylènediamine).

La réaction est préférablement mise en œuvre dans un solvant aprotique polaire tel qu'un éther et, par exemple, l'éther de diéthyle, l'éther de diisopropyle, le tétrahydrofurane, le dioxanne, le diméthoxyéthane ou l'éther diméthylrique de diéthylèneglycol. L'éther de diéthyle est préféré.

La température réactionnelle est fonction de la réactivité des molécules en présence et de la force de la base utilisée. Cette température varie généralement entre  $-78^\circ C$  et la température ambiante ( $15-25^\circ C$ ). De façon avantageuse, une température comprise entre  $-78^\circ C$  et  $-50^\circ C$  convient. Puis, il est souhaitable de laisser le milieu revenir à température ambiante.

Lorsque l'amine (IX) est une amine secondaire ( $R^1$  distinct de H), la réaction est stœchiométrique ; dans ce cas, le rapport molaire de l'amine (IX) à l'halogénure de disulfure (VIII) est choisi compris entre 1 et 2, mieux encore entre 1 et 1,5.

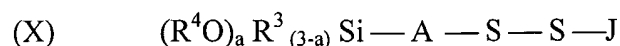
Lorsque l'amine (IX) est une amine primaire ( $R^1 = H$ ), alors la quantité mise en jeu dépend de la nature du produit réactionnel visé. En vue d'obtenir un composé organosilicié de formule générale (II) dans lequel  $R^1$  représente H, l'amine (IX) sera en excès dans le milieu

réactionnel. Le rapport molaire (IX)/(VIII) varie généralement entre 1 et 3, ce rapport étant généralement le plus proche de 1, par exemple choisi entre 1 et 1,2.

### B) Méthode "B"

5

Les composés organosiliciés de formule générale (II) dans laquelle  $x = 2$  peuvent être également obtenus par réaction d'un disulfure de formule:



10

dans laquelle A,  $R^3$ ,  $R^4$  et a sont tels que définis supra et J représente le groupe succinimido ou phtalimido éventuellement substitué, sur l'amine (IX) définie ci-dessus, en présence d'une base, de préférence une base organique. Les substituants des groupes phtalimido et succinimido sont des substituants organiques compatibles avec la réaction mise en jeu, c'est-à-dire non réactifs dans les conditions opératoires mises en œuvre. Les bases utilisables sont celles définies ci-dessus pour la méthode A.

15

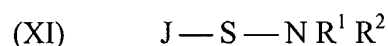
De façon avantageuse, la réaction est mise en œuvre dans un solvant polaire aprotique et, de préférence, un hydrocarbure halogéné aliphatique (tel que le chlorure de méthylène ou le tétrachlorure de carbone) ou un hydrocarbure aromatique éventuellement halogéné (tel qu'un benzène ou un toluène éventuellement halogéné). De préférence, le solvant est  $CCl_4$ . La température réactionnelle est préférentiellement comprise entre  $-10^\circ C$  et  $100^\circ C$ , plus préférentiellement entre  $10^\circ C$  et  $50^\circ C$ . Les quantités respectives des composés (IX) et (X) mises en présence dépendent du type de composé organosilicié visé, tout comme dans le cas précédent (méthode A).

25

On se rapportera donc à la méthode A pour la détermination des quantités molaires de (IX), (X) et de base à faire réagir.

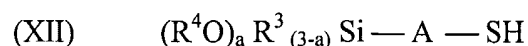
### 30 C) Méthode "C"

Les composés organosiliciés de formule générale (II) dans laquelle  $x = 2$  peuvent être aussi obtenus par réaction d'un aminosulfure de formule:



35

dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$  et J sont tels que définis supra, avec un thiol de formule:



40

dans laquelle A,  $R^3$ ,  $R^4$  et a sont tels que définis supra, en présence d'une base, la base étant préférentiellement telle que définie ci-dessus.

Pour cette réaction, la température réactionnelle varie avantageusement entre 10 et  $40^\circ C$ , plus préférentiellement entre 15 et  $30^\circ C$ , par exemple entre 18 et  $25^\circ C$ .

45

- 22 -

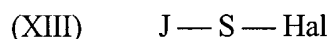
La réaction du composé (XII) sur le composé (XI) est généralement mise en œuvre dans un solvant aprotique polaire tel que défini dans le cas de la méthode B. De préférence, le solvant est le benzène ou le toluène. La réaction est une réaction stœchiométrique. On préfère toutefois opérer en présence d'un léger excès du composé (XI). Ainsi, le rapport molaire de  
5 (XI) à (XII) sera généralement compris entre 1 et 1,5, mieux encore entre 1 et 1,3.

Cette variante C est notamment mise en œuvre pour la préparation des composés organosiliciés de formule générale (II) dans lesquels R<sup>1</sup> est distinct d'un atome d'hydrogène.

10 Les composés de formule (VIII) peuvent être préparés par réaction de dichlorure de soufre (SCl<sub>2</sub>) sur un mercaptosilane approprié de formule (XII) tel que défini ci-dessus, en présence d'une base organique, et préférablement en présence de triéthylamine. Cette réaction est par exemple mise en œuvre dans un éther à une température de -78°C à -50°C. Les bases organiques et les éthers sont généralement tels que définis ci-dessus.

15 Les amines (IX) sont commerciales, ou facilement préparées à partir de produits commerciaux.

Les composés de formule (X) sont facilement préparés par réaction d'un thiol de formule (XII)  
20 tel que défini ci-dessus sur l'halogénure de formule:



où J et Hal sont tels que définis supra.

25 Cette réaction est préférablement mise en œuvre en présence d'une base, notamment une base organique, à une température de 10°C à 50°C, par exemple de 15°C à 30°C, notamment entre 18°C et 25°C, dans un solvant aprotique polaire généralement tel que défini à la méthode B. De préférence, le solvant est le tétrachlorure de carbone, la base est la triéthylamine et la  
30 température est la température ambiante. Cette réaction est stœchiométrique ; néanmoins, il est souhaitable d'opérer en présence d'un défaut de thiol (XII). Ainsi, le rapport molaire du composé (XIII) au composé (XII) est avantageusement compris entre 1 et 1,5, mieux encore entre 1 et 1,3.

35 Les composés de formule (XI) sont facilement obtenus par réaction d'une amine (IX) sur l'halogénure de formule (XIII), en présence d'une base organique. Cette réaction est préférablement mise en œuvre dans un solvant de type hydrocarbure halogéné (et notamment le tétrachlorure de carbone) à une température généralement comprise entre 10°C et 50°C, de préférence entre 15°C et 30°C, par exemple entre 18°C et 25°C (température ambiante). A  
40 titre de base organique, on optera pour l'une quelconque des bases définies ci-dessus et, par exemple, pour la triéthylamine. En variante, il est possible d'utiliser le réactif (IX) comme base. Dans ce cas de figure, on utilisera au moins deux équivalents d'amine (IX) pour 1 équivalent de l'halogénure (XIII).

45 Les composés de formule (XII) sont commerciaux ou facilement préparés à partir de composés commerciaux.

Le schéma 1 ci-dessous illustre une voie de synthèse du composé (XIII) :

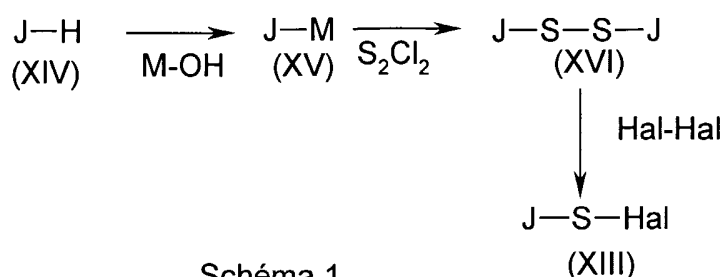


Schéma 1

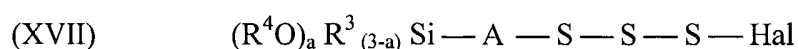
- 5 Dans ce schéma, J et Hal sont tels que définis ci-dessus et M représente un métal alcalin, de préférence Na ou K.

Le composé (XIV) commercial est transformé en sel de métal alcalin par action d'une base inorganique appropriée, M-OH où M est un métal alcalin, de type hydroxyde de métal alcalin dans un alcool inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que le méthanol ou l'éthanol. Cette réaction a généralement lieu à une température de 15°C à 25°C. Le sel résultant de formule (XV) est mis à réagir avec S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour conduire au composé (XVI). Les conditions réactionnelles avantageuses pour cette réaction sont un solvant aprotique polaire du type d'un hydrocarbure aliphatique halogéné (par exemple CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>) et une température comprise entre -20°C et 10°C. Puis, l'action de Hal-Hal sur le composé (XVI) conduit au composé (XIII) attendu. Dans cette dernière étape, on opère préférentiellement dans un solvant aprotique polaire de type hydrocarbure aliphatique ou aromatique halogéné (tel que le chloroforme, le dichlorométhane ou le chlorobenzène) à une température comprise entre 15°C et la température de reflux du solvant ou davantage, de préférence entre 40°C et 80°C, par exemple entre 50°C et 70°C. Selon un mode de réalisation préféré, Hal représente le chlore, auquel cas Hal-Hal est introduit sous forme gazeuse dans le milieu réactionnel.

#### D) Méthode "D"

- 25 Les composés organosiliciés de formule générale (II) dans laquelle x = 3 peuvent être obtenus en enchaînant les étapes suivantes :

(1) réaction du thiol de formule (XII) avec S<sub>2</sub>(Hal)<sub>2</sub> où Hal représente un atome d'halogène, et, de préférence de chlore, en présence d'une base, de préférence une base organique, pour donner :



Cette réaction est par exemple mise en œuvre dans un éther à une température de -78 à -50°C. Les bases organiques et les éthers sont généralement tels que définis ci-dessus dans la méthode A ; et

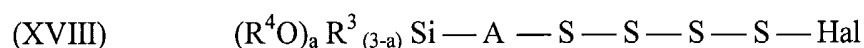
(2) réaction du composé (XVII) sur l'amine appropriée de formule (IX) en présence d'une base, de préférence une base organique ; pour plus de détails, on pourra se reporter au mode opératoire décrit supra à propos de la conduite de la méthode A.

#### 5 E) Méthode "E"

Les composés organosiliciés de formule générale (II) dans laquelle  $x = 4$  peuvent être obtenus en enchaînant les étapes suivantes :

10 (1) réaction de l'halogénure de disulfure de formule (VIII) ou de l'halogénure de trisulfure de formule (XVII) avec la quantité requise de soufre élémentaire [apport de 2 atomes de soufre dans le cas du composé (VIII) ou apport de 1 atome de soufre dans le cas du composé (XVII)], en opérant à une température allant de 70°C à 170°C, en présence éventuellement d'un solvant aromatique, pour donner le composé de formule :

15



(2) réaction du composé de formule (XVIII) sur l'amine appropriée de formule (IX) en présence d'une base, de préférence une base organique ; pour plus de détails, on pourra se reporter au mode opératoire décrit supra à propos de la conduite de la méthode A.

20

#### II-5. Additifs divers

Bien entendu, les compositions de caoutchouc conformes à l'invention comportent également tout ou partie des additifs habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique destinées à la fabrication de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, des huiles d'extension, des agents de protection tels que cires anti-ozone, anti-ozonants chimiques, anti-oxydants, agents anti-fatigue, des promoteurs d'adhésion, des activateurs de couplage tels que décrits par exemple dans les demandes WO00/05300 et WO00/05301 précitées, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, des accélérateurs de vulcanisation, des activateurs de vulcanisation, etc. A la charge inorganique renforçante peut être également associée, si besoin est, une charge blanche conventionnelle peu ou non renforçante, par exemple des particules d'argiles, de bentonite, talc, craie, kaolin.

25

30

35

Les compositions de caoutchouc conformes à l'invention peuvent également contenir, en complément des composés organosiliciés précédemment décrits, des agents de recouvrement de la charge inorganique renforçante, comportant par exemple la seule fonction Y, 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 alkylalkoxysilanes (notamment des alkyltriéthoxysilanes), des polyols, des polyéthers (par exemple des polyéthylèneglycols), des amines primaires, secondaires ou tertiaires (par exemple des trialcanol-amines), des polyorganosiloxanes hydroxylés ou hydrolysables, par exemple des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polyorganosiloxanes (notamment des  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxanes).

40

45

## II-6. Préparation des compositions de caoutchouc

Les compositions sont fabriquées dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de  
5 préparation successives bien connues 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 (notée  $T_{max}$ ) comprise entre 110°C et 190°C,  
de préférence entre 130°C et 180°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois  
10 qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par  
exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système  
de réticulation ou vulcanisation ; de telles phases ont été décrites par exemple dans les  
demandes EP 501 227, EP 735 088, EP 810 258, EP 881 252, WO00/05300 ou WO00/05301  
précitées.

15 Le procédé de fabrication selon l'invention est caractérisé en ce qu'au moins la charge  
inorganique renforçante et le composé organosilicié sont incorporés par malaxage à  
l'élastomère diénique, 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 une température  
20 maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 130°C et 180°C.

A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape  
thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un  
25 mélangeur interne usuel, dans un premier temps tous les constituants de base nécessaires  
(élastomère diénique, charge inorganique renforçante et composé organosilicié), puis dans un  
deuxième temps, par exemple après une à deux minutes de malaxage, les éventuels agents de  
recouvrement ou de mise en œuvre complémentaires et autres additifs divers, à l'exception du  
système de vulcanisation ; lorsque la densité apparente de la charge inorganique renforçante  
est faible (cas général des silices), il peut être avantageux de fractionner son introduction en  
30 deux ou plusieurs parties. Une seconde étape de travail thermomécanique peut être ajoutée  
dans ce mélangeur interne, après tombée du mélange et refroidissement intermédiaire  
(température de refroidissement de préférence inférieure à 100°C), dans le but de faire subir  
aux compositions un traitement thermomécanique complémentaire, notamment pour  
améliorer encore la dispersion, dans la matrice élastomérique, de la charge inorganique  
35 renforçante et de son agent de couplage. La durée totale du malaxage, dans cette phase non-  
productive, est de préférence comprise entre 2 et 10 minutes.

Après refroidissement du mélange ainsi obtenu, on incorpore alors le système de vulcanisation  
à basse température, généralement dans un mélangeur externe tel qu'un mélangeur à  
40 cylindres ; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par  
exemple entre 5 et 15 minutes.

La composition finale ainsi obtenue est ensuite calandree, par exemple sous la forme d'une  
feuille, d'une plaque ou encore extrudée, par exemple pour former un profilé de caoutchouc  
45 utilisé pour la fabrication de semi-finis tels que des bandes de roulement, des nappes

d'armatures de sommet, des flancs, des nappes d'armatures de carcasse, des talons, des protecteurs, des chambres à air ou des gommés intérieures étanches pour pneu sans chambre.

En résumé, le procédé conforme à l'invention pour préparer une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de produits semi-finis pour pneumatiques, comporte les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur, au moins:
  - une charge inorganique renforçante ;
  - à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ou vulcanisation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,

ledit groupe soufré étant un groupe à fonction polythiosulfénamide répondant à la formule (I) précitée, plus particulièrement à la formule (II), notamment aux formules (III-1), (III-2) ou (III-3), (IV), (V), (VI) ou (VII).

La vulcanisation (ou cuisson) est conduite de manière connue à une température généralement comprise entre 130°C et 200°C, de préférence sous pression, pendant un temps suffisant qui peut varier par exemple entre 5 et 90 min en fonction notamment de la température de cuisson, du système de vulcanisation adopté, de la cinétique de vulcanisation de la composition considérée ou de la taille du pneumatique.

Le système de vulcanisation proprement dit est préférentiellement à base de soufre et d'un accélérateur primaire de vulcanisation, en particulier un accélérateur du type sulfénamide. A ce système de réticulation viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive, divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation connus tels que oxyde de zinc, acide stéarique, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine), etc. Le soufre est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce, par exemple entre 0,5 et 3,0 pce lorsque l'invention est appliquée à une bande de roulement de pneumatique. L'accélérateur primaire de vulcanisation est utilisé à un taux préférentiel compris entre 0,5 et 10 pce, plus préférentiellement compris entre 0,5 et 5,0 pce en particulier lorsque l'invention s'applique à une bande de roulement de pneumatique.

L'invention concerne les compositions de caoutchouc précédemment décrites tant à l'état dit "cru" (i.e., avant cuisson) qu'à l'état dit "cuit" ou vulcanisé (i.e., après réticulation ou vulcanisation). Les compositions conformes à l'invention peuvent être utilisées seules ou en coupage (i.e., en mélange) avec toute autre composition de caoutchouc utilisable pour la fabrication de pneumatiques.

### III. EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

#### III-1. Synthèse des agents de couplage

5

Les agents de couplage utilisables préférentiellement dans les compositions de l'invention sont des silanes-dithiosulfénamide, plus préférentiellement des alcoxysilanes répondant à l'une des formules (III) à (VII) particulières dont des modes de synthèse sont décrits ci-après, à titre d'exemples non limitatifs.

10

Les points de fusion (Pf) exprimés en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) sont déterminés par projection sur un banc KOFFLER, préalablement étalonné ( $\Delta T = \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Les points d'ébullition ( $E_{b_{\text{pression}}}$ ) sont donnés en millibars (mbar). Les spectres 250 MHz du proton (RMN $^1\text{H}$ ) et du carbone (RMN $^{13}\text{C}$ ) sont enregistrés sur un spectromètre BRUCKER AC 250. Les déplacements chimiques ( $\delta_c$  et  $\delta_h$ ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au deutérochloroforme ( $\text{CDCl}_3$ ). Les constantes de couplage notées J sont exprimées en Hz. Les abréviations suivantes sont utilisées : s, *singulet* ; sl, *singulet large* ; d, *doublet* ; t, *triplet* ; q, *quadruplet* ; m, *multiplet*.

15

20

Toutes les manipulations avec les alcoxysilanes sont faites sous atmosphère inerte et dans des conditions anhydres.

#### Exemple 1

25

Dans cet essai, est synthétisée en trois étapes la N-(3-triméthoxysilylpropyl)disulfanyl)-bis(isopropyl)amine, encore appelée di(isopropyl)triméthoxysilylpropyl) dithio-sulfénamide.

#### a) chlorure de phtalimidosulfényle:

30

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique, on chauffe à  $60^{\circ}\text{C}$  une suspension de 0,1 mole (35,6 g) de disulfure de phtalimide dans 350 ml de chloroforme. On fait passer un courant de chlore gazeux jusqu'à solubilisation complète. On laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante puis on évapore le solvant sous pression réduite. On recrystallise le chlorure de phtalimidosulfényle dans du dichlorométhane.

35

Le chlorure ainsi synthétisé, attesté par analyse RMN, a l'aspect de cristaux jaunes et un point de fusion égal à  $114^{\circ}\text{C}$  (rendement de la réaction égal à 99%).

40

Rendement : 99%

Aspect : cristaux jaunes

Point de fusion :  $114^{\circ}\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ :

7,90 (m, 2H aromatiques) ; 8,01 (m, 2H aromatiques).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$

45

124,7 (2 CH aromatiques) ; 131,6 (2 C aromatiques) ;

135,6 (2 CH aromatiques) ; 165,8 (2 C=O).

b) N-(N',N'-bis(isopropyl)aminosulfanyl)phtalimide:

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique et sous atmosphère inerte, on dissout le chlorure de phtalimidosulfényle précédent (0,1 mol soit 21,35 g) dans 350 ml de chloroforme. 0,21 mole de diisopropylamine diluée dans 50 ml de chloroforme est additionnée goutte à goutte à température ambiante. On laisse agiter 3 heures puis on évapore le solvant. On reprend avec de l'éther diéthylique, filtre le chlorhydrate de l'amine puis concentre sous pression réduite.

Rendement : 86%

Aspect : cristaux jaunes

P.f. : 88° C

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>

1,15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 1,21 (d, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 3,69 (m, 2H, CH) ; 7,73 (m, 2H aromatiques) ; 7,88 (m, 2H aromatiques).

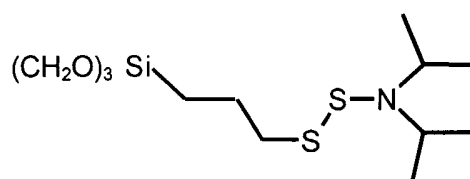
RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>

22,0 (2xCH<sub>3</sub>) ; 22,3 (2xCH<sub>3</sub>) ; 56,6 (CH) ; 123,5 (2 CH aromatiques) ; 132,3 (2 C aromatiques) ; 134,1 (2 CH aromatiques) ; 169,4 (C=O).

c) N-(3-triméthoxysilylpropyl)disulfanyl)-bis(isopropyl)amine:

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique et sous atmosphère inerte, on dissout le sulfure obtenu à l'étape précédente (50 mmol) dans 250 ml de benzène. On additionne en une fois le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (45 mmol) dilué dans un minimum de benzène. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. On filtre le phtalimide qui a précipité et le sulfure en excès puis on évapore le solvant sous pression réduite.

Analyse RMN et spectrométrie de masse révèlent que le composé final ainsi obtenu (aspect huile orange, rendement 94%) a pour formule la formule particulière précitée (III-1):



RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>

0,76 (t, 2H, Si-CH<sub>2</sub>) ; 1,19 (d, 12H, CH<sub>3</sub>-CH) ; 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 2,94 (t, 2H, S-CH<sub>2</sub>) ; 3,37 (p, 2H, CH<sub>3</sub>-CH) ; 3,56 (s, 9H, -OCH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>

8,3 (Si-CH<sub>2</sub>) ; 22,4 (CH<sub>3</sub>-CH) ; 23,4 (CH<sub>2</sub>) ; 42,3 (S-CH<sub>2</sub>) ; 50,5 (-OCH<sub>3</sub>) ; 55,8 (N-CH).

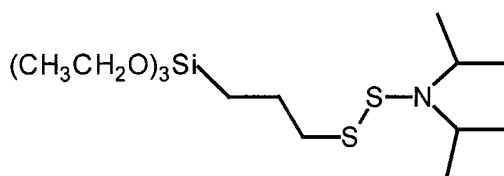
On a ainsi préparé un agent de couplage organoxysilane de formule générale (II) dans laquelle:

- $R^1 = R^2 =$  isopropyle ;
- $A = (CH_2)_3$  (propylène) ;
- $R^4 =$  méthyle ;
- $a = 3$  .

5

Exemple 2:

Par mise en œuvre du procédé de l'exemple 1, mais en remplaçant le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane par le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane, on obtient, comme attesté par l'analyse RMN, la N-(3-triéthoxysilylpropyl)disulfanyl-bis(isopropyl)amine (aspect huile orange, rendement 92%), encore appelée di(isopropyl)triéthoxysilylpropyledithio-sulfénamide, de formule particulière précitée (III-2):



15

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta_H$   
 0,76 (t, 2H, Si- $CH_2$ ) ; 1,23 (m, 21H,  $CH_3-CH_2-O$  et  $CH_3-CH-N$ ) ; 1,80 (m, 2H,  $CH_2$ ) ;  
 2,94 (t, 2H, S- $CH_2$ ) ; 3,37 (p, 2H,  $CH_3-CH$ ) ; 3,81 (q, 6H,  $-OCH_2$ ).

20

RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta_C$   
 9,7 (Si- $CH_2$ ) ; 18,3 ( $CH_3-CH_2-O$ ) ; 22,5 ( $CH_3-CH$ ) ; 23,7 ( $CH_2$ ) ; 42,6 (S- $CH_2$ ) ; 55,8  
 (N- $CH$ ) ; 58,4 ( $-OCH_2$ ).

Spectre de masse (IE 70eV) : MM= 369 g mol $^{-1}$

m/z (%) : 369(30), 354(5), 225(32), 205(10), 191(25), 179(28), 163(53), 147(10),  
 132(20), 119(26), 100(12), 90(87), 84(55), 79(40), 63(22), 58(52), 43(100).

25

I.R. (KBr)  $cm^{-1}$  : 980, 1070, 1120, 1180, 1410, 2380, 2830.

On a ainsi préparé un agent de couplage organoxysilane de formule générale (II) dans laquelle:

30

- $R^1 = R^2 =$  isopropyle ;
- $A = (CH_2)_3$  (propylène) ;
- $R^4 =$  éthyle ;
- $a = 3$  .

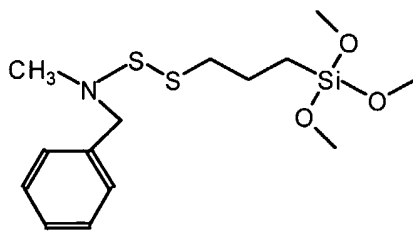
Exemple 3:

35

Selon le procédé de l'exemple 1, mais en remplaçant la di-isopropylamine par la benzylméthylamine, on obtient, comme attesté par l'analyse RMN, la N-méthyl-N-(3'-triméthoxysilylpropyl)disulfanylbenzylamine (aspect huile jaune, rendement 95%), encore appelée (N-méthyl-N-benzylamine)triméthoxysilylpropyledithio-sulfénamide, de formule particulière précitée (VI):

40

5



10

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ 

0,78 (t, 2H, Si- $\text{CH}_2$ ) ; 1,86 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,74 (N $\text{CH}_3$ ) ; 2,89 (t, 2H, S- $\text{CH}_2$ ) ; 3,57 (s, 9H, - $\text{OCH}_3$ ) ; 4,10 (s, 2H, N- $\text{CH}_2$ ) ; 7,31 (m, 5H aromatiques).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ 

8,2 (Si- $\text{CH}_2$ ) ; 22,2 ( $\text{CH}_2$ ) ; 42,6 (S- $\text{CH}_2$ ) ; 44,9 (N- $\text{CH}_3$ ) ; 50,5 (- $\text{OCH}_3$ ) ;

64,1 (N- $\text{CH}_2$ ) ; 127,6-128,4-128,9 (5 CH aromatiques) ; 137,4 (C aromatique).

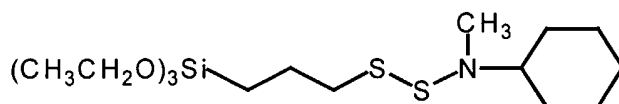
15

Exemple 4:

Dans un tricol de deux litres sous atmosphère d'argon, une solution de 100 mmol (soit 10,3 g) de dichlorure de soufre dans 400 ml d'éther diéthylique anhydre est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . Sous agitation mécanique, un mélange de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (100 mmol) et de triéthylamine (100 mmol soit 10,2 g) dans 150 ml d'éther diéthylique anhydre est ajouté goutte à goutte en une heure. Le milieu réactionnel est agité à cette température pendant une heure puis un mélange de cyclohexylméthylamine (110 mmol) et de triéthylamine (100 mmol ; 10,2 g) dans 100 ml d'éther diéthylique anhydre est additionné goutte à goutte en une heure. On laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante puis on filtre le chlorhydrate de triéthylamine et on concentre sous pression réduite. Une distillation sous pression réduite permet d'éliminer les traces de réactifs n'ayant pas réagi.

On obtient ainsi, comme attesté par analyse RMN, la N-méthyl-N-(3-triéthoxysilylpropyl-disulfanyl)cyclohexylamine (aspect huile jaune, rendement 85%), encore appelée (N-méthyl-N-cyclohexylamine)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide, de formule particulière précitée (VII):

35



40

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{H}}$ 

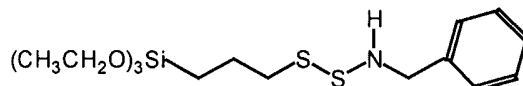
0,75 (t, 2H, Si- $\text{CH}_2$ ) ; 1,18 (m, 11H, 3x $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ ) ; 1,68-1,95 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,28 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,39 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,90 (t, 2H, S $\text{CH}_2$ ) ; 3,05 (m, 1H, NCH) ; 3,15 (s, 3H, N $\text{CH}_3$ ) ; 3,81 (q, 6H, - $\text{OCH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta_{\text{C}}$ 

9,5 (Si- $\text{CH}_2$ ) ; 18,2 ( $\text{CH}_3$ ) ; 22,2 ( $\text{CH}_2$ ) ; 26,7 ( $\text{CH}_2$ ) ; 25,9 (2 x  $\text{CH}_2$ ) ; 32,8 (2 x  $\text{CH}_2$ ) ; 41,6 (S- $\text{CH}_2$ ) ; 45,9 (N- $\text{CH}_3$ ) ; 58,4 (- $\text{OCH}_2$ ) ; 60,2 (N-CH).

Exemple 5:

Par mise en œuvre du protocole opératoire de l'exemple 4, mais en remplaçant la  
 5 cyclohexylméthylamine par la benzylamine, on obtient comme attesté par l'analyse RMN la  
 N-(3-triéthoxysilylpropyl)disulfanyl)benzylamine (aspect huile jaune, rendement 88%), encore  
 appelée le (N-benzylamine)triéthoxysilylpropyl)disulfanyl)benzylamine, de formule particulière  
 précitée (IV):



RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>

0,74 (t, 2H, Si-CH<sub>2</sub>) ; 1,21 (t, 9H, CH<sub>3</sub>) ; 1,77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>) ; 2,91 (t, 2H, S-CH<sub>2</sub>) ;  
 3,80 (q, 9H, OCH<sub>2</sub>) ; 4,10 (s, 2H, S-CH<sub>2</sub>) ; 7,29 (m, 5H aromatiques).

15 RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>

9,5 (Si-CH<sub>2</sub>) ; 22,1 (CH<sub>2</sub>) ; 41,2 (S-CH<sub>2</sub>) ; 58,4 (-OCH<sub>2</sub>) ; 60,5 (N-CH<sub>2</sub>) ;  
 127,5-128,5-129,1 (5 CH aromatiques) ; 137,4 (C aromatique).

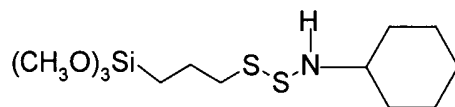
Exemple 6:

20

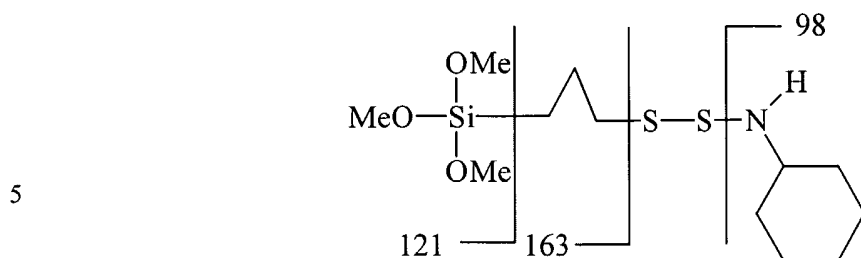
Dans un tricol de deux litres sous atmosphère d'argon, une solution de (110,4 mmol ; 11,34 g)  
 dichlorure de soufre dans 500 ml d'éther diéthylique anhydre est refroidie à -90°C. Sous  
 agitation mécanique, un mélange de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (104,9 mmol ; 20,56 g) et  
 de triéthylamine (104,9 mmol ; 10,61 g) dans 100 ml d'éther diéthylique anhydre est ajouté  
 25 goutte à goutte en une heure. Le milieu réactionnel est agité à -90°C pendant une heure, puis  
 un mélange de cyclohexylamine (209,8 mmol ; 20,80 g) et de triéthylamine (104,9 mole ;  
 10,61 g) dans 100 ml d'éther diéthylique anhydre est additionné goutte à goutte en une heure.

On agite pendant 12 heures en laissant revenir le milieu réactionnel à température ambiante,  
 30 puis on filtre le chlorhydrate de triéthylamine précipité, on lave le précipité avec de l'éther  
 diéthylique anhydre et on concentre sous pression réduite. Une distillation sous pression  
 réduite permet d'éliminer les excès de triéthylamine et de cyclohexylamine, et d'isoler ainsi  
 30 g du composé souhaité.

35 On obtient ainsi (rendement 88% ; aspect huile jaune) la N-(3-triéthoxysilylpropyl)disulfanyl)-  
 cyclohexylamine ou (N-cyclohexylamine)triméthoxysilylpropyl)disulfanyl)benzylamine de formule  
 précitée (V):



40 Spectre de masse (IE 70 eV) : MM = 325 g mol<sup>-1</sup> en accord avec la structure (où Me = CH<sub>3</sub>) :



Exemple 7 :

10 Dans cet essai, est synthétisée en quatre étapes la N-(3-éthoxydiméthylsilylpropyl)disulfanyl)-bis(isopropyl)amine ou di(isopropyl)éthoxydiméthylsilylpropyl)dithio-sulfénamide.

a) chlorure de phtalimidosulfényle :

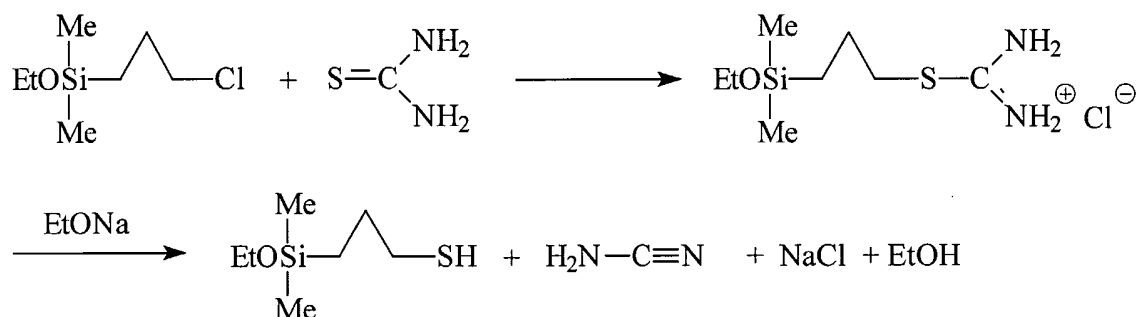
15 Il est préparé comme indiqué dans l'exemple 1a précédent.

b) N-(N',N'-bis(isopropyl)aminosulfanyl)phtalimide :

Il est préparé comme indiqué dans l'exemple 1b précédent.

20

c) 3-mercaptopropyldiméthyléthoxysilane :



25 Dans un réacteur double enveloppe de 5 litres muni d'une agitation mécanique, on introduit 1133 ml d'éthanol, 300 g de thiourée (3,922 moles), 2,42 g de NaI (25,58 mmoles) et 711,5 g de chloropropyldiméthyléthoxysilane (3,942 moles). Le milieu est agité et porté à reflux pendant 20 heures. 1273,8 g d'une solution d'éthylate de sodium (21% EtONa dans l'éthanol, 3,934 moles de EtONa) sont alors coulés à cette température sur une période de 10 minutes.

30

Le milieu réactionnel est abandonné dans ces conditions pendant 3 heures. Un précipité apparaît. On laisse revenir le milieu réactionnel à température ambiante, on filtre et on évapore l'éthanol. Une huile jaune est obtenue. Elle est distillée sous pression réduite.

35

Rendement : 34%

Eb<sub>4 mbars</sub> = 58°C

Aspect : huile incolore

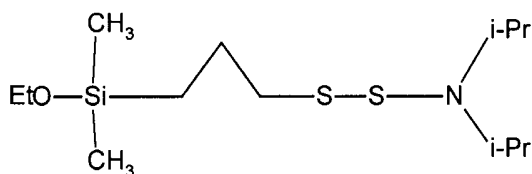
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H}$

-0,01 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ ) ; 0,57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 1,05 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1,55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) ;  
2,42 (t, 2H, -S- $\text{CH}_2$ ) ; 3,55 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

5 d) N-(3-éthoxydiméthylsilylpropyl)disulfanyl)-bis(isopropyl)amine :

Dans un tricol muni d'une agitation magnétique et sous atmosphère inerte, on dissout le N-(N',N'-bis(isopropyl)aminosulfanyl)phtalimide (30,51 g soit 109,7 mmoles) dans le dichlorométhane (600 ml). On additionne à température ambiante le 3-mercaptopropyléthoxydiméthylsilane (18,02 g soit 101 mmoles) à un débit de 5 ml/min. On laisse sous agitation à  
10 température ambiante pendant 20 heures. On filtre le phtalimide qui a précipité puis on évapore le solvant sous pression réduite. La pâte obtenue est reprise au toluène. On filtre le phtalimide qui a précipité et le sulfure en excès puis on évapore sous pression réduite.

15 Le composé obtenu (Aspect : huile jaune - Rendement : 82%) répond à la formule (III-3) précitée :



RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta\text{H}$

0,11 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ ) ; 0,67 (m, 2H, Si- $\text{CH}_2$ ) ; 1,16-1,21 (plusieurs signaux, 15H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$  +  $\text{CH}$ - $\text{CH}_3$ ) ; 1,73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ; 2,92 (m, 2H, S- $\text{CH}_2$ ) ; 3,38 (m, 2H,  $\text{CH}$ ) ;  
20 3,66 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

III-2. Préparation des compositions de caoutchouc

25

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 60°C, l'élastomère diénique (ou le mélange d'élastomères diéniques, le cas échéant), la charge renforçante, l'agent de couplage, puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en deux étapes (durée totale du malaxage égale à environ 7 min), jusqu'à  
30 atteindre une température maximale de "tombée" d'environ 165°C. On récupère le mélange ainsi obtenu, on le refroidit puis on ajoute le système de vulcanisation (soufre et accélérateur sulfénamide) sur un mélangeur externe (homo-finiisseur) à 30°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant 3 à 4 minutes.  
35

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

Dans les essais qui suivent, l'élastomère diénique est un coupage SBR/BR et la charge inorganique renforçante (silice HDS) est utilisée à un taux préférentiel compris dans un domaine de 50 à 120 pce.

5

### III-3. Caractérisation des compositions de caoutchouc

#### A) Essai N°1

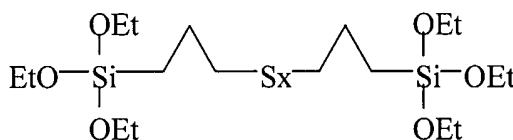
10 Cet essai a pour but de démontrer les performances de couplage (charge inorganique/élastomère diénique) améliorées dans une composition conforme à l'invention, comparée à une composition de l'art antérieur utilisant un agent de couplage conventionnel TESPT :

- composition N°1: silane TESPT conventionnel ;
- 15 - composition N°2: silane dithiosulfénamide de formule III-2.

On rappelle que le TESPT est le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  ; il est commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination Silquest A1289 (dans les deux cas, mélange commercial de polysulfures  $S_x$  avec une valeur moyenne pour  $x$  qui est proche de 4).

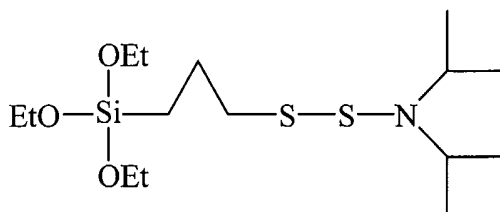
20

La formule développée du TESPT est:



25

Cette formule est à comparer à celle du di(isopropyl)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule III-2:



30

35 On note qu'une partie des deux structures chimiques ci-dessus est identique (fonction Y – ici  $Si(OEt)_3$  - et groupe hydrocarboné A – ici chaîne propylène - permettant de relier Y et X), la seule différence résidant dans la nature de la fonction soufrée (fonction X) greffable sur l'élastomère diénique: groupe polysulfure  $S_x$  pour la composition conventionnelle, groupe dithiosulfénamide pour la composition de l'invention.

40

Les deux agents de couplage sont utilisés ici à un taux isomolaire en silicium, c'est-à-dire qu'on utilise, quelle que soit la composition, le même nombre de moles de fonctions Y (ici  $Y = Si(OEt)_3$ ) réactives vis-à-vis de la silice et de ses groupes hydroxyle de surface.

Par rapport au poids de charge inorganique renforçante, le taux d'agent de couplage est dans les deux cas inférieur à 10 pce, ce qui représente moins de 15% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.

5 Les tableaux 1 et 2 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C). La figure annexée reproduit les courbes de module (en MPa) en fonction de l'allongement (en %), ces courbes étant notées C1 et C2 et correspondant respectivement aux compositions N°1 et N°2.

10

L'examen des différents résultats conduit aux observations suivantes:

- 15 - le temps de grillage (T5) est avantageusement raccourci (- 5 min) pour la composition de l'invention (C-2), tout en restant suffisamment long (plus de 10 min) pour offrir une marge de sécurité importante vis-à-vis du problème de grillage ;
- la valeur de plasticité Mooney, déjà basse (environ 80 UM) sur la composition témoin, est de manière inattendue nettement diminuée (- 23%) sur la composition de l'invention (C-2), ce qui est l'indicateur d'une excellente aptitude des compositions de l'invention à la mise en œuvre à l'état cru ;
- 20 - après cuisson, de manière tout aussi inattendue, on note que la composition de l'invention (C-2) présente les valeurs les plus élevées de module, notamment sous forte déformation (modules MA100 et MA300), indicateur connu pour l'homme du métier de la qualité du renforcement apporté par la charge inorganique et son agent de couplage associé.

25

Quant à la figure annexée, elle confirme bien les observations précédentes: la composition de l'invention (courbe C2), comparée à la composition témoin (courbe C1), révèle un niveau de renforcement (module) supérieur quel que soit le taux d'allongement, en particulier à grande déformation (allongements de 100% et plus) ; pour un tel domaine d'allongements, ce

30 comportement illustre de manière claire une meilleure qualité de la liaison ou couplage entre la charge inorganique renforçante et l'élastomère diénique, indicateur d'une très bonne aptitude de la composition de l'invention à résister à l'usure.

#### B) Essai N°2

35

Dan ce nouvel essai, on démontre de nouveau les performances améliorées d'une composition conforme à l'invention, comparée à deux compositions de l'art antérieur utilisant des agents de couplage connus.

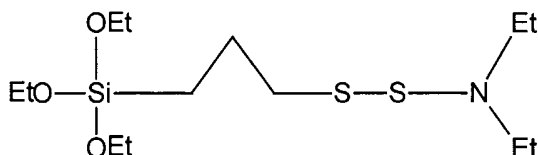
40

Les trois compositions testées sont identiques, aux différences près qui suivent :

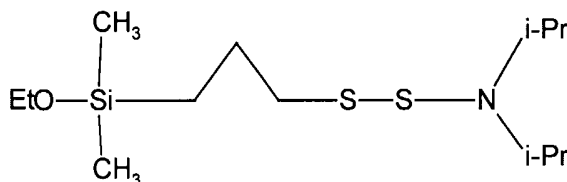
- 36 -

- composition N°3 : silane TESPT (témoin) ;
  - composition N°4 : silane dithiosulfénamide de formule XIX (non conforme) ;
  - composition N°5 : silane dithiosulfénamide de formule III-3 (invention).
- 5 Les deux silanes dithiosulfénamide présentent des formules très voisines, leurs structures différant essentiellement par la nature de leurs radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> :

- di(éthyl)triéthoxysilylpropyldithio-sulfénamide de formule (XIX) (Et = éthyle) :



- 10 - di(isopropyl)éthoxydiméthylsilylpropyldithio-sulfénamide de formule III-3 (Pr=propyle) :



On note que le silane de formule (XIX) ne remplit pas les conditions requises par l'invention, en raison de la nature de ses radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> (éthyle au lieu d'alkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>).

- 15 Un tel silane de formule (XIX) a été notamment décrit dans le brevet US-A-4 292 234 et exemplifié comme agent de couplage dans des compositions élastomériques renforcées de silice (voir tableau IV).
- 20 Il a été synthétisé à partir de chlorure de phtalimidosulfényle (préparé comme pour l'exemple 1a), de N-(N',N'-bis(éthyl)aminosulfanyl)phtalimide (préparé comme pour l'exemple 1b, mais en remplaçant la diisopropylamine par la diéthylamine), selon le procédé décrit dans l'exemple 7 étape d), en remplaçant le 3-mercaptopropyléthoxydiméthylsilane par le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane disponible dans le commerce (aspect huile orange -
- 25 Rendement : 88%) :

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>

0,72 (m, 2H, Si-CH<sub>2</sub>) ; 1,14-1,25 (plusieurs signaux, 15H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> + N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) ;  
 1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ; 2,83-2,90 (plusieurs signaux, 6H, N-CH<sub>2</sub> + -S-CH<sub>2</sub>) ; 3,81 (q,  
 30 6H, CH<sub>2</sub>O).

- Comme précédemment pour l'essai N°1, les trois agents de couplage testés sont utilisés à un taux isomolaire en silicium, c'est-à-dire qu'on utilise, quelle que soit la composition, le même nombre de moles de fonctions Y [Si(OEt)<sub>3</sub> ou Si(OEt)Me<sub>2</sub> selon les cas] réactives vis-à-vis  
 35 des groupes hydroxyle de surface de la silice. Dans tous les cas, le taux d'agent de couplage est inférieur à 10 pce (soit moins de 15% en poids par rapport à la quantité de silice).

Les tableaux 3 et 4 donnent la formulation des différentes compositions (tableau 3 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés avant et après cuisson (40 min à 150°C), ainsi que les propriétés rhéométriques à 150°C.

5

A la lecture des résultats du tableau 4, on note que la composition selon l'invention, comparée aux deux compositions témoins, présente de nombreuses caractéristiques améliorées :

- 10 - un temps de grillage (T5) inférieur à celui de la composition C-3, tout en restant avantageusement supérieur à 10 min (composition C-4) ;
- une valeur de plasticité Mooney très nettement diminuée, tant par rapport à la composition de référence C-3 (diminution de 23%, comme précédemment observée pour l'essai N°1) que par rapport à l'autre composition témoin C-4 ;
- 15 - des propriétés rhéométriques sensiblement améliorées, tant en termes de durée de cuisson (plus courte, voir  $T_{99} - T_i$ ), de rendement de vulcanisation (plus élevé, voir  $\Delta$ couple) que de cinétique de cuisson (plus rapide, voir constante K) ;
- enfin, des valeurs de modules sous fort allongement (modules MA100 et MA300) au moins aussi élevées.

20 En conclusion, l'agent de couplage sélectionné pour les compositions conformes à l'invention confère à ces dernières des propriétés de renforcement élevées, d'excellentes propriétés de mise en œuvre à l'état cru grâce à une plasticité réduite, une très bonne aptitude à la vulcanisation, révélant ainsi une efficacité globale supérieure à celle du TESPT, agent de couplage de référence dans les compositions de caoutchouc diénique renforcées d'une charge  
25 inorganique telle qu'une silice renforçante, comme à celle du silane dithiosulfénamide décrit dans le document US-A-4 292 234 précité.

L'invention trouve des applications particulièrement avantageuses dans les compositions de caoutchouc destinées à la fabrication de bandes de roulement de pneumatiques présentant à la  
30 fois une faible résistance au roulement et une résistance élevée à l'usure, en particulier lorsque ces bandes de roulement sont destinées à des pneumatiques pour véhicules tourisme, motos ou véhicules industriels du type Poids-lourd.

Tableau 1

Composition N°:	C-1	C-2
SBR (1)	88.5	88.5
BR (2)	25	25
silice (3)	80	80
huile aromatique (4)	21.5	21.5
alkoxysilane (5)	6.4	-
alkoxysilane (6)	-	8.8
ZnO	2.5	2.5
DPG (7)	1.5	1.5
acide stéarique	2	2
paraffine	1.5	1.5
antioxydant (8)	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1
accélérateur (9)	2	2

- 5 (1) SBR solution avec 57% de motifs polybutadiène 1-2 ; 25% de styrène ; Tg = -26°C ;  
75 pce SBR sec étendu avec 13,5 pce d'huile aromatique (soit un total de 88,5 pce) ;
- (2) BR avec 4,3% de 1-2 ; 2,7% de trans ; 93% de cis 1-4 (Tg = -104°C) ;
- (3) silice type "HD" – "Zeosil 1165MP" de la société RHODIA sous forme de microperles  
(BET et CTAB : environ 150-160 m<sup>2</sup>/g) ;
- (4) huile "Enerflex 65" de la société BP ;
- 10 (5) TESPT ("Si69" de la société DEGUSSA) ;
- (6) silane dithiosulfénamide, de formule (III-2) ;
- (7) diphenylguanidine ("Vulkacit D" de la société BAYER) ;
- (8) N-1,3-diméthylbutyl-N-phényl-para-phénylènediamine  
("Santoflex 6-PPD" de la société FLEXSYS) ;
- 15 (9) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide ("Santocure CBS" de la société FLEXSYS).

Tableau 2

Composition N°:	C-1	C-2
<i>Propriétés avant cuisson:</i>		
ML1+4 (UM)	81	63
T5 (min)	22	17
<i>Propriétés après cuisson:</i>		
MA10 (MPa)	5.6	7.0
MA100 (MPa)	1.9	2.4
MA300 (MPa)	2.4	3.0
contrainte à la rupture (MPa)	21.9	20.9
allongement à la rupture (%)	527	455

- 39 -

**Tableau 3**

Composition N°:	C-3	C-4	C-5
SBR (1)	88.5	88.5	88.5
BR (2)	25	25	25
silice (3)	80	80	80
huile aromatique (4)	21.5	21.5	21.5
alkoxysilane (5)	6.4	-	-
alkoxysilane (10)	-	8.3	-
alkoxysilane (11)	-	-	7.5
ZnO	2.5	2.5	2.5
DPG (7)	1.5	1.5	1.5
acide stéarique	2	2	2
paraffine	1.5	1.5	1.5
antioxydant (8)	1.9	1.9	1.9
soufre	1.1	1.1	1.1
accélérateur (9)	2	2	2

(1) à (9) idem tableau n°1 ;

(10) silane dithiosulfénamide, de formule (XIX) ;

(11) silane dithiosulfénamide, de formule (III-3) ;

5

**Tableau 4**

Composition N°:	C-3	C-4	C-5
<i>Propriétés avant cuisson :</i>			
ML1+4 (UM)	98	87	76
T5 (min)	17	10	12
<i>Propriétés rhéométriques :</i>			
T <sub>i</sub> (min)	7.6	5.1	5.8
T <sub>99</sub> (min)	37	31	28
T <sub>99</sub> - T <sub>i</sub> (min)	29	26	22
Δcouple (dN.m)	17.5	18.7	19.9
K (min <sup>-1</sup> )	0.157	0.180	0.206
<i>Propriétés après cuisson:</i>			
MA10 (MPa)	5.9	6.4	6.9
MA100 (MPa)	1.9	2.1	2.3
MA300 (MPa)	2.4	2.7	2.7
contrainte à la rupture (MPa)	21.6	22.1	20.7
allongement à la rupture (%)	508	466	492

10

**REVENDEICATIONS**

5

1. Composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, à base d'au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge inorganique à titre de charge renforçante et (iii), à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré à fonction polythiosulfénamide, de formule:

10



dans laquelle:

15

- A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;

- x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;

- R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;

20

- R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles ;

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné.

25

2. Composition selon la revendication 1, R<sup>1</sup> étant choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles.

30

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, R<sup>2</sup> étant choisi dans le groupe constitué par les alkyles en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyles.

35

4. Composition selon la revendication 3, R<sup>2</sup> étant choisi dans le groupe constitué par propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, benzyle et phényle.

40

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, A représentant un groupe hydrocarboné comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

6. Composition selon la revendication 5, A étant choisi parmi les alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et les arylènes en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence parmi les alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>.

45

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, l'élastomère diénique étant choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes de synthèse, le caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères.

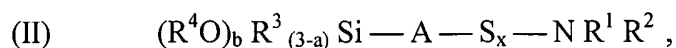
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, le taux de charge inorganique renforçante étant compris entre 10 et 200 pce (parties en poids pour cent d'élastomère).

5

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, le taux d'agent de couplage étant compris entre 1 et 20 pce.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, le composé organosilicié étant un silane-polythiosulfénamide de formule:

10



dans laquelle:

15

- $R^3$  représente un groupe hydrocarboné monovalent ;
- $R^4$  représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, identique à ou différent de  $R^3$  ;
- a est un entier égal à 1, 2 ou 3.

20

11. Composition selon la revendication 10, le groupement A représentant un alkylène en  $C_1-C_4$  et les radicaux  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, un alkyle en  $C_1-C_3$ .

12. Composition selon la revendication 11, A étant le propylène,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, étant choisis parmi méthyle et éthyle.

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12,  $R^1$  étant choisi dans le groupe constitué par hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle,  $R^2$  étant choisi dans le groupe constitué par propyle, isopropyle, cyclohexyle et benzyle.

30

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, x étant un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 3.

15. Composition selon la revendication 14, x étant égal à 2.

35

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, la quantité d'agent de couplage représentant entre 0,5% et 20% en poids par rapport à la quantité de charge inorganique renforçante.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, la charge inorganique renforçante étant majoritairement de la silice.

40

18. Composition selon la revendication 17, la charge inorganique renforçante formant la totalité de la charge renforçante.

45

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, la charge inorganique renforçante étant utilisée en mélange avec du noir de carbone.

20. Composition selon la revendication 19, le noir de carbone étant présent à un taux compris entre 2 et 20 pce.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 20, l'élastomère diénique étant un copolymère de butadiène-styrène (SBR) ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C.

22. Composition selon la revendication 21, le SBR étant un SBR préparé en solution (SSBR).

23. Composition selon les revendications 21 ou 22, le SBR étant utilisé en mélange avec un polybutadiène.

24. Composition selon la revendication 23, le polybutadiène possédant plus de 90% de liaisons cis-1,4.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 20, l'élastomère diénique étant un élastomère isoprénique, de préférence du caoutchouc naturel ou un polyisoprène cis-1,4 de synthèse.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée en ce qu'elle se trouve à l'état vulcanisé.

27. Procédé pour préparer une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur, au moins:
  - une charge inorganique renforçante ;
  - à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C ;
- incorporer ensuite un système de réticulation ;
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C,

caractérisé en ce que ledit groupe soufré comprend une fonction polythiosulfénamide et répond à la formule:



dans laquelle:

- A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;
- 5 - R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;
- R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles ;
- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle
- 10 unique hydrocarboné.

28. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 26 pour la fabrication de pneumatiques ou de produits semi-finis destinés aux pneumatiques, ces produits semi-finis étant choisis en particulier dans le groupe constitué

15 par les bandes de roulement, les sous-couches, les nappes d'armature de sommet, les flancs, les nappes d'armature de carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneumatique sans chambre.

29. Pneumatique comportant une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 26.

20

30. Produit semi-fini pour pneumatique comportant une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 26, ce produit étant choisi en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches, les nappes d'armature

25 de sommet, les flancs, les nappes d'armature de carcasse, les talons, les protecteurs, les chambres à air et les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

31. Produit semi-fini selon la revendication 30, consistant en une bande de roulement de pneumatique.

30

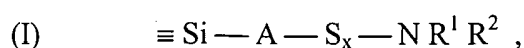
32. Bande de roulement de pneumatique selon la revendication 31, comportant une composition de caoutchouc selon l'une quelconque des revendications 21 à 25.

33. Pneumatique comportant une bande de roulement selon la revendication 32.

35

34. Utilisation à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), dans une composition à base d'élastomère diénique renforcée par une charge inorganique destinée à la fabrication de pneumatiques, d'un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré, caractérisée en ce que ledit groupe soufré

40 comprend une fonction polythiosulfénamide et répond à la formule:



dans laquelle:

- 45 - A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;

- 44 -

- R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;
- R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles ;
- 5 - R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné.

10 **35.** Procédé pour coupler une charge inorganique et un élastomère diénique, dans une composition élastomérique utilisable pour la fabrication de pneumatiques, comportant les étapes suivantes:

- incorporer à un élastomère diénique, dans un mélangeur, au moins:
  - une charge inorganique renforçante ;
  - 15 - à titre d'agent de couplage (charge inorganique/élastomère diénique), un composé organosilicié au moins bifonctionnel greffable sur l'élastomère au moyen d'un groupe soufré,
- en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;
- 20 • refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,

caractérisé en ce que ledit groupe soufré comprend une fonction polythiosulfénamide et répond à la formule:



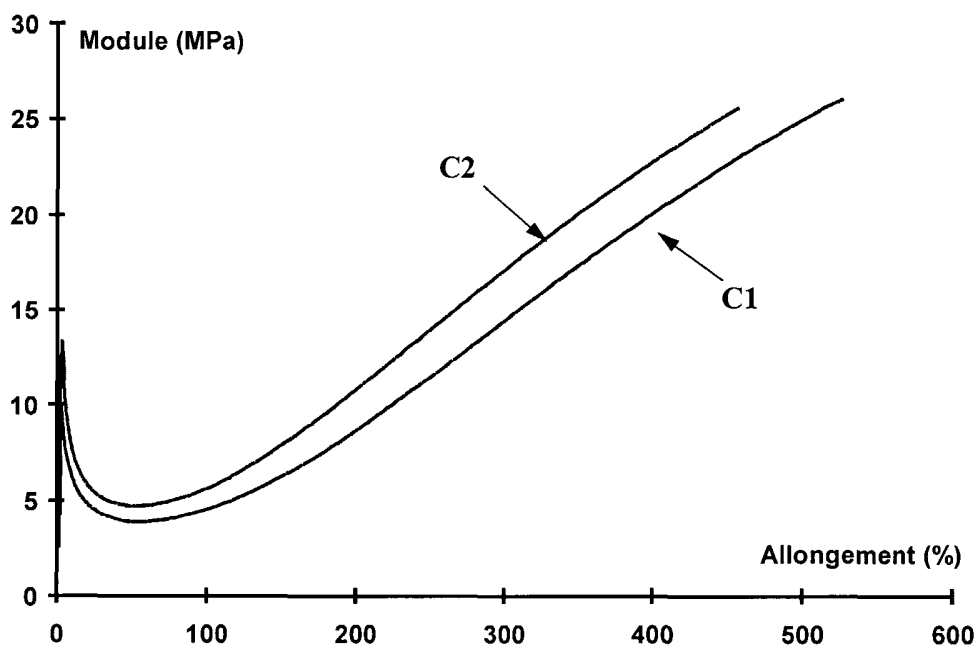
dans laquelle:

- 25 - A est un groupe de liaison divalent, linéaire ou ramifié, permettant de relier le groupe polythiosulfénamide à un atome de silicium du composé organosilicié ;
- x est un nombre entier ou fractionnaire de 2 à 4 ;
- R<sup>1</sup> représente l'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent ;
- 30 - R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, les cycloalkyles en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, les aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> et les (C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)aryl-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyles ;
- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> pouvant former ensemble et avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle unique hydrocarboné.

35

1/1

Figure 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14522

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 C08K5/548 C08L21/00 B60C1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
WPI Data, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 939 081 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 1 September 1999 (1999-09-01) abstract; claims ---	1-35
A	EP 0 945 456 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 29 September 1999 (1999-09-29) abstract; claims ---	1-35
A	EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27 December 2000 (2000-12-27) abstract; claims page 4, line 34 -page 6, line 35 ---	1-35
A	EP 0 074 632 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 23 March 1983 (1983-03-23) claim 1 -----	1-35
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 April 2003		25/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Mettler, R-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14522

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0939081	A	01-09-1999	BR 9900760 A	09-05-2000
			EP 0939081 A1	01-09-1999
			JP 11286493 A	19-10-1999
			US 6096832 A	01-08-2000
EP 0945456	A	29-09-1999	US 6084014 A	04-07-2000
			BR 9900817 A	09-05-2000
			EP 0945456 A2	29-09-1999
			JP 11310586 A	09-11-1999
			US 6410625 B1	25-06-2002
EP 1063259	A	27-12-2000	CA 2312171 A1	26-12-2000
			EP 1063259 A1	27-12-2000
			JP 2001031798 A	06-02-2001
			US 6399706 B1	04-06-2002
EP 0074632	A	23-03-1983	AT 32604 T	15-03-1988
			CA 1222588 A1	02-06-1987
			DE 3278138 D1	31-03-1988
			DK 403882 A	11-03-1983
			EP 0074632 A2	23-03-1983
			ES 8403502 A1	16-06-1984
			JP 1648563 C	13-03-1992
			JP 3002905 B	17-01-1991
			JP 58065750 A	19-04-1983
			US 4528310 A	09-07-1985
			US 4451601 A	29-05-1984
			ZA 8206302 A	27-07-1983

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 7 C08K5/548 C08L21/00 B60C1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 C08K C08L

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 réalisable, termes de recherche utilisés)  
 WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 939 081 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 1 septembre 1999 (1999-09-01) abrégé; revendications	1-35
A	EP 0 945 456 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 29 septembre 1999 (1999-09-29) abrégé; revendications	1-35
A	EP 1 063 259 A (BAYER AG) 27 décembre 2000 (2000-12-27) abrégé; revendications page 4, ligne 34 -page 6, ligne 35	1-35
A	EP 0 074 632 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 23 mars 1983 (1983-03-23) revendication 1	1-35

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents  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 <b>14 avril 2003</b>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <b>25/04/2003</b>
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <b>Mettler, R-M</b>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/EP 02/14522

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0939081	A	01-09-1999	BR	9900760 A	09-05-2000
			EP	0939081 A1	01-09-1999
			JP	11286493 A	19-10-1999
			US	6096832 A	01-08-2000
-----					
EP 0945456	A	29-09-1999	US	6084014 A	04-07-2000
			BR	9900817 A	09-05-2000
			EP	0945456 A2	29-09-1999
			JP	11310586 A	09-11-1999
			US	6410625 B1	25-06-2002
-----					
EP 1063259	A	27-12-2000	CA	2312171 A1	26-12-2000
			EP	1063259 A1	27-12-2000
			JP	2001031798 A	06-02-2001
			US	6399706 B1	04-06-2002
-----					
EP 0074632	A	23-03-1983	AT	32604 T	15-03-1988
			CA	1222588 A1	02-06-1987
			DE	3278138 D1	31-03-1988
			DK	403882 A	11-03-1983
			EP	0074632 A2	23-03-1983
			ES	8403502 A1	16-06-1984
			JP	1648563 C	13-03-1992
			JP	3002905 B	17-01-1991
			JP	58065750 A	19-04-1983
			US	4528310 A	09-07-1985
			US	4451601 A	29-05-1984
			ZA	8206302 A	27-07-1983