

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



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

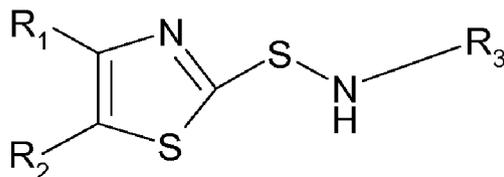
PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/042520 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C08K 5/00* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)  
*C08K 5/47* (2006.01) *C07D 277/36* (2006.01)  
*C08L 21/00* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2010/065066
- (22) Date de dépôt international :  
8 octobre 2010 (08.10.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0957035 8 octobre 2009 (08.10.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR];  
23 Rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).  
**MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.**  
[CH/CH]; Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-  
Paccot (CH).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
**VEYLAND, Anne** [FR/FR]; 11 Rue des Chaneaux,  
F-63200 Marsat (FR). **SEEBOTH, Nicolas** [FR/FR]; 15  
Rue Berlioz, F-63000 Clermont-Ferrand (FR). **ARAÚJO  
DA SILVA, José Carlos** [FR/FR]; Chemin de Dixme,  
Allée de Dixme, F-63430 Pont Du Chateau (FR).
- (74) Mandataire : **DOSSMANN, Gérard**; Bureau D.a.  
Casalonga & Josse, 8 Avenue Percier, F-75008 Paris  
(FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : RUBBER COMPOSITION COMPRISING A THIAZOLE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN THIAZOLE



(I)

(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition for producing tyres, based on at least one dienic elastomer, at least one reinforcing load, and a vulcanisation system, said vulcanisation system comprising at least one thiazole compound of formula (I).

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques, à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, ledit système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazoles de formule (I).

WO 2011/042520 A1

## Composition de caoutchouc comprenant un thiazole

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

10 La vulcanisation des élastomères diéniques par le soufre est largement utilisée dans l'industrie du caoutchouc, en particulier celle du pneumatique. Pour vulcaniser les élastomères diéniques, on utilise un système de vulcanisation relativement complexe comportant, en plus du soufre, un accélérateur primaire de vulcanisation, tels que les sulfénamides à noyau benzothiazole, ainsi que divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation, tout particulièrement des dérivés du zinc tels que l'oxyde de zinc (ZnO) seul ou utilisé avec des acides gras.

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

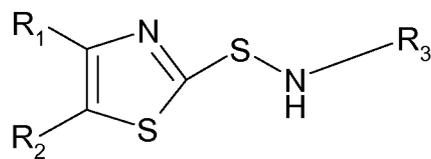
25 Or depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement réduite, sans pénalisation des autres propriétés du pneumatique.

30 La demanderesse a découvert qu'une composition de caoutchouc à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation comprenant un ou plusieurs composés thiazoles particulier permettrait de réduire de façon significative l'hystérèse de la composition et donc

d'améliorer la résistance au roulement sans pénalisation des autres propriétés. Cette amélioration est d'autant plus remarquable qu'elle existe à la fois pour des mélanges chargés majoritairement avec du noir de carbone, et pour des mélanges chargés majoritairement avec de la silice alors que ces deux charges influent différemment sur l'hystérèse et la vulcanisation.

Par ailleurs, ces composés thiazoles particuliers représentent une alternative efficace aux accélérateurs conventionnellement utilisés.

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



où

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

$R_3$  représente :

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

- un groupe alkyle cyclique en  $C_3$ - $C_{10}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en

C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> ou aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

Un tel composé est connu du document US 2,445,722 en tant qu'accélérateur de vulcanisation du caoutchouc. Cependant les compositions de caoutchouc divulguées dans ce document ne contiennent pas de charge renforçante, et rien ne laisse envisager dans ce document que ce composé présenterait les mêmes propriétés dans des compositions chargées pour lesquelles, comme on l'a dit précédemment, l'homme du métier sait que la présence d'une charge renforçante modifie la réactivité de la composition vis-à-vis de la vulcanisation.

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

- incorporer à ou aux élastomères diéniques, au cours d'une première étape dite « non-productive », la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,
- refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite « productive », le système de vulcanisation, puis
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

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

sous-couches, les blocs de caoutchouc et autres gommés internes, notamment les gommés de découplage, destinés à assurer la liaison ou l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

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

15 L'invention a enfin pour objet un l'utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazole de formule (I).

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

### **I. Mesures et tests utilisés**

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

#### Plasticité Mooney

30 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).

## 5 Rhéométrie

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

20

## Essais de traction

Ces essais de traction permettent de déterminer les contraintes d'élasticité et les propriétés à la rupture. Sauf indication différente, ils  
25 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 au taux d'extension prévu pour la mesure elle-même) le module sécant nominal (ou contrainte apparente, en MPa) à 10% d'allongement (notés MA10), à 100% d'allongement (notés MA100) et  
30 à 300% d'allongement (notés MA300).

Les contraintes à la rupture (en MPa) et les allongements à la rupture (en %) sont mesurés à  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , et dans les conditions normales d'hygrométrie ( $50 \pm 5\%$  d'humidité relative).

### Propriétés dynamiques

5

Les propriétés dynamiques  $\Delta G^*$  et  $\tan(\delta)_{\max}$  sont mesurées sur un viscoanalyseur (Metravib VA4000), selon la norme ASTM D 5992-96. On enregistre la réponse d'un échantillon de composition vulcanisée (éprouvette cylindrique de 4 mm d'épaisseur et de 400 mm<sup>2</sup> de section), soumis à une sollicitation sinusoïdale en cisaillement simple alterné, à la fréquence de 10Hz, dans les conditions normales de température (23°C) selon la norme ASTM D 1349-99, ou selon les cas à une température différente. On effectue un balayage en amplitude de déformation de 0,1% à 45% (cycle aller), puis de 45% à 0,1% (cycle retour). Les résultats exploités sont le module complexe de cisaillement dynamique ( $G^*$ ) et le facteur de perte  $\tan(\delta)$ . Pour le cycle retour, on indique la valeur maximale de  $\tan(\delta)$  observée, noté  $\tan(\delta)_{\max}$ , ainsi que l'écart de module complexe ( $\Delta G^*$ ) entre les valeurs à 0,1% et à 45% de déformation (effet Payne).

10

15

20

## **II. Conditions de réalisation de l'invention**

25

Comme expliqué précédemment, la composition selon l'invention est à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation.

30

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

Dans la présente description, sauf indication expresse différente, tous les pourcentages (%) sont des % en masse. D'autre part, tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "entre a et b"

représente le domaine de valeurs allant de plus de a à moins de b (c'est-à-dire bornes a et b exclues) tandis que tout intervalle de valeurs désigné par l'expression "de a à b" signifie le domaine de valeurs allant de a jusqu'à b (c'est-à-dire incluant les bornes strictes a et b).

### II-1. Elastomère diénique

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

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

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

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

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

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

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

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

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le  
20 butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène. A titre de composés vinylaromatique conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-  
25 méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le paratertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.

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

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

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

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

15 En résumé, le ou les élastomères diéniques de la composition selon l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (en abrégé "BR"), les polyisoprènes (IR) de synthèse, le caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène et les mélanges de ces élastomères. De tels copolymères sont plus préférentiellement choisis dans le groupe constitué par les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

25 Selon un mode de réalisation particulier, l'élastomère diénique est majoritairement (i.e., pour plus de 50 pce) un SBR, qu'il s'agisse d'un SBR préparé en émulsion ("ESBR") ou d'un SBR préparé en solution ("SSBR"), ou un coupage (mélange) SBR/BR, SBR/NR (ou SBR/IR), BR/NR (ou BR/IR), ou encore SBR/BR/NR (ou SBR/BR/IR).  
30 Dans le cas d'un élastomère SBR (ESBR ou SSBR), on utilise notamment un SBR ayant une teneur en styrène moyenne, par exemple comprise entre 20% et 35% en poids, ou une teneur en styrène élevée, par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 70%, une teneur (% molaire) en

liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une Tg comprise entre - 10°C et - 55°C ; un tel SBR peut être avantageusement utilisé en mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

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

15           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%.

25           Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle

(éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

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

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

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

30            La composition selon l'invention peut contenir un seul élastomère diénique ou un mélange de plusieurs élastomères diéniques, le ou les élastomères diéniques pouvant être utilisés en association avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec

des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

## II-2. Charge renforçante

5

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

10

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement utilisés dans les pneumatiques (noirs dits de grade pneumatique). Parmi ces derniers, on citera plus particulièrement les noirs de carbone renforçants des séries 100, 200 ou 300 (grades ASTM), comme par exemple les noirs N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, ou encore, selon les applications visées, les noirs de séries plus élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

15

20

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

25

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou minérale (quelles que soient sa couleur et son origine (naturelle ou de synthèse), encore appelée charge "blanche", charge "claire" voire "charge non noire" ("non-black filler") par opposition au noir de carbone, capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un agent de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication de pneumatiques, en d'autres termes apte à

30

remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

5 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 billes ou toute autre forme densifiée appropriée. Bien entendu on entend également par charge inorganique renforçante des mélanges de différentes charges inorganiques  
10 renforçantes, en particulier de charges siliceuses et/ou alumineuses hautement dispersibles telles que décrites ci-après.

Comme charges inorganiques renforçantes conviennent notamment des charges minérales du type siliceuse, en particulier de la silice (SiO<sub>2</sub>), ou du type alumineuse, en particulier de l'alumine  
15 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450 m<sup>2</sup>/g, de préférence de 30 à 400 m<sup>2</sup>/g. A titres de silices précipitées hautement dispersibles (dites "HDS"), on  
20 citera par exemple les silices Ultrasil 7000 et Ultrasil 7005 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165MP, 1135MP et 1115MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil EZ150G de la société PPG, les silices Zeopol 8715, 8745 et 8755 de la Société Huber, les silices à haute surface spécifique telles que décrites dans la demande WO 03/16837.

25 Lorsque la composition selon l'invention est destinée à des bandes de roulement de pneumatique à faible résistance au roulement, la charge inorganique renforçante utilisée, en particulier s'il s'agit de silice, a de préférence une surface BET comprise entre 45 et 400 m<sup>2</sup>/g, plus préférentiellement comprise entre 60 et 300 m<sup>2</sup>/g.

30 De manière préférentielle, le taux de charge renforçante totale (noir de carbone et/ou charge inorganique renforçante telle que silice) est compris entre 20 et 200 pce, plus préférentiellement entre 30 et 150 pce, l'optimum étant de manière connue différent selon les applications particulières visées : le niveau de renforcement attendu

sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien sûr inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids lourd.

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

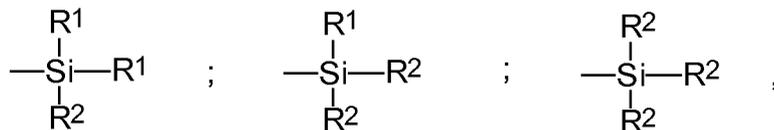
Pour coupler la charge inorganique renforçante à l'élastomère diénique, on utilise de manière connue un agent de couplage (ou agent de liaison) au moins bifonctionnel destiné à assurer une connexion  
15 suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre la charge inorganique (surface de ses particules)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

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

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

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

- x est un entier de 2 à 8 (de préférence de 2 à 5) ;
- 30 - A est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou des groupements arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, plus particulièrement des alkylènes en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier le propylène) ;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- 5           - les radicaux  $\text{R}^1$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , cycloalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  ou aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  (de préférence des groupes alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).
- 10           - les radicaux  $\text{R}^2$ , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou cycloalkoxy en  $\text{C}_5\text{-C}_{18}$  (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  et cycloalkoxy en  $\text{C}_5\text{-C}_8$ , plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , en particulier
- 15 méthoxy et éthoxy).

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (III) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "x" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus

20 préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés ( $x = 2$ ).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou

25 tétrasulfures) de bis-(alkoxyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ))silyl-alkyl( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé TESPT, de formule  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$  ou le disulfure de bis-

30 (triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ . On citera également à titre d'exemples

préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyl), plus particulièrement le tétrasulfure de bis-monoéthoxydiméthylsilylpropyl tel que décrit dans la demande de brevet WO 02/083782 (ou US 2004/132880).

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

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

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

### II.3 Système de vulcanisation

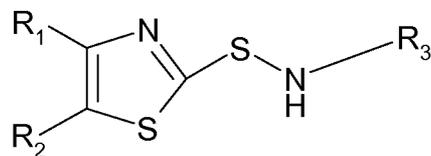
Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive et/ou au cours de la phase productive telles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

composés équivalents, dérivés guanidiques (en particulier diphénylguanidine).

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

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

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



(I)

où

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment H ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, et les groupes aryles, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant former ensemble un cycle non aromatique,

R<sub>3</sub> représente :

- un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles cycliques en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> ou aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, ou

5 - un groupe alkyle cyclique en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> ou aryles en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes.

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

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

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

Avantageusement, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment H ou un groupe méthyle.

15 Selon un premier mode de réalisation, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un groupe méthyle.

Selon un deuxième mode de réalisation, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun H.

20 Selon un troisième mode de réalisation, R<sub>1</sub> représente H et R<sub>2</sub> représente un groupe méthyle.

A titre de groupe aryle utilisable pour R<sub>1</sub> et/ou R<sub>2</sub>, on peut citer le groupe phényle.

Avantageusement, R<sub>3</sub> représente un groupe cyclohexyle ou un groupe tertbutyle.

25 De préférence, R<sub>3</sub> représente un groupe cyclohexyle.

Ainsi, un premier composé de formule (I) préféré est celui dans lequel R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un méthyle et R<sub>3</sub> représente un cyclohexyle. Dans ce cas, le composé thiazole de formule (I) est la N-cyclohexyl-4,5-diméthyl-2-thiazolesulfénamide.

30 Un deuxième composé de formule (I) préféré est celui dans lequel R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent H et R<sub>3</sub> représente un cyclohexyle. Dans ce cas, le composé thiazole de formule (I) est la N-cyclohexyl-2-thiazolesulfénamide.

Un troisième composé de formule (I) préféré est celui dans lequel R<sub>1</sub> représente un méthyle, R<sub>2</sub> représente H et R<sub>3</sub> représente un cyclohexyle. Dans ce cas, le composé thiazole de formule (I) est la N-cyclohexyl-4-méthyl-2-thiazolesulfénamide.

5 Un quatrième composé de formule (I) préféré est celui dans lequel R<sub>1</sub> représente un H, R<sub>2</sub> représente un méthyle et R<sub>3</sub> représente un cyclohexyle.

Selon un autre mode de réalisation préféré, R<sub>3</sub> représente un groupe tertbutyle.

10 Ainsi, un composé de formule (I) particulièrement préféré est celui dans lequel R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un méthyle et R<sub>3</sub> représente un tertbutyle. Dans ce cas, le composé thiazole de formule (I) est la N-tertbutyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide.

15 Le ou les composés de formule (I) représentent généralement de 0,1 à 10 pce, de préférence de 0,5 à 7 pce, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 5 pce.

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

- 20 - US 2,445,722
- US 2,495,085
- Journal of Organic Chemistry (1949), 14, 921-34
- R. Mathes et al., Journal of the American Chemical Society, 1948, (70), 1952,
- Organic Syntheses, Coll. Vol.3, 1955, p.763.

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

#### 30 II-4. Additifs divers

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de

pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des agents de protection tels que cires anti-ozone (telle que la Cire Ozone C32 ST), anti-ozonants chimiques, anti-oxydants (tel que la 6-paraphénylènediamine), des agents anti-fatigue, des résines renforçantes, des accepteurs (par exemple résine phénolique novolaque) ou des donneurs de méthylène (par exemple HMT ou H3M) tels que décrits par exemple dans la demande WO 02/10269.

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

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

## II-5. Fabrication des compositions de caoutchouc

La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 130°C et 200°C, de préférence entre 145°C et 185°C, suivie d'une seconde phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 120°C, par exemple entre 60°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle est incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

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

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

mélangeur à cylindres; le tout est alors mélangé (phase productive) pendant quelques minutes, par exemple entre 2 et 15 min.

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

### 10 **III. Exemples de réalisation de l'invention**

#### III-1. La N-cyclohexyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide

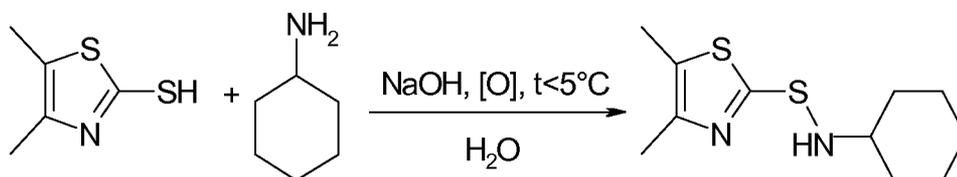
##### 15 III-1.1. Synthèse de la N-cyclohexyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (« Composé A »)

La préparation de ce composé A de numéro CAS [721918-72-5] est décrite dans la littérature par exemple dans le brevet US 2,495,085 ou encore dans le brevet US 2,445,722 ou encore dans le *Journal of*  
20 *Organic Chemistry* (1949), 14, 921-34. Sa préparation repose sur un couplage oxydant entre le 4,5-diméthylthiazole-2-thiol et la cyclohexylamine (comme indiqué sur le schéma ci-dessous).

Le 4,5-diméthylthiazole-2-thiol de numéro CAS [5351-51-9] est commercial ou il peut être obtenu à partir de la 3-chloro-2-butanone, du disulfure de carbone et de l'ammoniac selon des  
25 méthodes décrites dans la littérature :

1. Us Patent 2,445,722 ;
2. R. Mathes et al., *Journal of the American Chemical Society*,  
30 1948, (70), 1952 ;
3. Organic Syntheses, Coll. Vol.3, 1955, p.763.

Le schéma réactionnel est le suivant:



où [O] désigne l'oxydant.

5

#### Préparation avec NaOCl comme oxydant:

À une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (30,03 g, 0,206 mol) et d'hydroxyde de sodium (18,57 g, 0,464 mol) dans l'eau (600 mL) est ajoutée la cyclohexylamine (71,95 g, 0,725 mol). Le mélange est refroidi jusqu'à +4 °C puis est ajoutée goutte à goutte la solution du NaOCl dans l'eau (4 % du chlore actif) (334 mL) pendant 2,5 heures. La température du milieu réactionnel reste comprise entre +2 et +4°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 1,5 heures à température entre +1 et +7°C.

Le précipité du produit obtenu est ensuite filtré et lavé sur le filtre par l'eau (4,0 L) et de l'éther de pétrole (2\*250 mL) puis séché à température ambiante.

Un solide blanc de point de fusion 94 °C (lit: 92-94 °C) est obtenu.

La pureté molaire du composé A est supérieure à 98 % (estimée par RMN <sup>1</sup>H).

25

#### III-1.2. Préparation des compositions

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit dans un mélangeur interne, rempli à 70% et dont la température initiale de cuve est d'environ 90°C, le ou les élastomères diéniques, la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage éventuel

30

puis, après une à deux minutes de malaxage, les divers autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation. On conduit alors un travail thermomécanique (phase non-productive) en une étape (durée totale du malaxage égale à environ 5 min), jusqu'à atteindre une température 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 composé thiazole) sur un mélangeur externe (homo-finisser) à 70°C, en mélangeant le tout (phase productive) pendant environ 5 à 6 min.

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

### III-1.3 Essais de caractérisation – Résultats

#### A- Exemple 1

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone à titre de charge renforçante majoritaire, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant la N-cyclohexyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (« composé A ») à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition 2) avec les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS ») (composition 1).

Les compositions de caoutchouc comprenant respectivement la CBS et le composé A sont données dans le tableau 1. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 1

	Composition 1 (CBS)	Composition 2 (composé A)
NR (1)	100	100
N220 (2)	47,5	47,5
Paraffine	1	1
TMQ (3)	1	1
6PPD (4)	1,5	1,5
Acide stéarique	2,5	2,5
ZnO	2,7	2,7
Soufre	1,5	1,5
Accélérateur de vulcanisation	0,6*	0,57**

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

\*\* composé A

5

(1) caoutchouc naturel

(2) noir de carbone N220

(3) TMQ :2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline commercialisé par la société Flexsys

10

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

La composition de caoutchouc comprenant le composé A est identique à la composition du tableau 1, étant entendu que la CBS est remplacée par une quantité isomolaire de composé A.

15

### Résultats

Les propriétés sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

	<u>Composition 1</u>	<u>Composition 2</u>
<u>Propriétés avant cuisson</u>		
<u>Mooney L(1+4)</u>	<u>74</u>	<u>73</u>
<u>Propriétés rhéométriques (DIN) à 150°C</u>		
$\Delta$ couple(dN.m)	12,9	13,0
t <sub>0</sub> (min)	2,6	1,9
<u>Propriétés rhéologiques après cuisson (150°C)</u>		
Temps de cuisson (min)	21	26
<i>MAS 10-100-300 à 23°C</i>		
MAS10 (MPa)	4,73	4,75
MAS100 (MPa)	1,72	1,75
MAS300 (MPa)	2,00	2,02
MAS300/MAS100	1,16	1,15
<u>Propriétés dynamiques après cuisson (150°C)</u>		
Temps de cuisson (min)	21	26
Balayage en déf.60°C		
$\Delta G^*$ retour (MPa)	2,74	2,59
tan $\delta_{\max}$ retour	0,188	0,182

5

La plasticité Mooney obtenue pour la composition 2 incluant le composé A est équivalente à celle obtenue pour la composition 1 incluant la CBS.

10 Les propriétés rhéométriques obtenues pour la composition 2 comprenant le composé A sont équivalentes à celles obtenues pour la

composition 1 comprenant la CBS. En particulier, le  $\Delta$ couple est similaire.

Les propriétés rhéologiques après cuisson obtenues pour la composition 2 contenant le composé A sont similaires à celles obtenues pour la composition 1 comprenant la CBS.

Les propriétés dynamiques après cuisson obtenues pour la composition 2 contenant le composé A sont améliorées par rapport à celles obtenues pour la composition 1 contenant la CBS. La diminution de la valeur de  $\Delta G^*$ retour et de la valeur de  $\tan\delta_{\max}$  retour traduit une diminution de l'hystérèse, donc une diminution de la résistance au roulement de pneumatiques qui utiliseraient une telle composition contenant le composé A.

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

## 20 B- Exemple 2

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant de la silice à titre de charge renforçante majoritaire, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant la N-cyclohexyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (« composé A ») à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition 4) avec les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS ») (composition 3).

Les compositions de caoutchouc comprenant respectivement la CBS et le composé A sont données dans le tableau 3. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 3

	Composition 3 (CBS)	Composition 4 (composé A)
NR (1)	80	80
SBR (2)	27,5	27,5
N234 (3)	6	6
SILICE (4)	110	110
Agent de couplage (5)	8,8	8,8
6PPD (6)	1,9	1,9
Cire anti-Ozone	1,5	1,5
DPG (7)	2,06	2,06
Acide stéarique	2	2
huile plastifiante (8)	13	13
Résine plastifiante(9)	44	44
ZnO	2,5	2,5
Soufre	1,4	1,4
Accélérateur de vulcanisation	1,8*	1,72**

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

\*\* composé A

5

(1) caoutchouc naturel

10

(2) styrene butadiene rubber : SSBR (SBR préparé en solution) avec 25% de styrène, 59% de motifs polybutadiène 1-2 et 20% de motifs polybutadiène 1-4 trans (Tg = -24°C) (% molaires); taux exprimé en SBR sec (SBR étendu avec 9% en poids d'huile MES, soit un total de SSBR + huile égal à 76 pce)

(3) noir de carbone N234

15

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

- 5 (5) Agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa)  
 (6) 6-para-phénylènediamine (agent anti-oxydant)  
 (7) Diphényl guanidine (accélérateur de vulcanisation)  
 (8) Huile plastifiante « Medium Extracted Solvates » (Catenex  
 SNR de Shell)  
 (9) Résine aliphatique (pure C5) « Hikorez A-  
 1100 » commercialisée par la société KOLON

10 La composition de caoutchouc comprenant la N-cyclohexyl-4,5-  
 diméthyl-2-thiazole sulfénamide (« Composé A ») est identique à la  
 composition du tableau 1, étant entendu que la CBS est remplacée par  
 une quantité isomolaire de composé A.

### 15 Résultats

Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

20

	<u>Composition 3</u>	<u>Composition 4</u>
<u>Propriétés avant cuisson</u>		
<u>Mooney L(1+4)</u>	<u>60</u>	<u>56</u>
<u>Propriétés rhéométriques (DIN) à 150°C</u>		
$\Delta$ couple(dN.m)	18,7	18,8
t <sub>0</sub> (min)	2,6	1,9
<u>Propriétés rhéologiques après cuisson (150°C)</u>		
Temps de cuisson (min)	<u>40</u>	<u>40</u>
<i>MAS 10-100-300 à 23°C</i>		
MAS10 (MPa)	3,96	3,91

MAS100 (MPa)	1,38	1,46
MAS300 (MPa)	1,36	1,42
MAS300/MAS100	0,99	0,97
<u>Propriétés dynamiques après cuisson (150°C)</u>		
Temps de cuisson (min)	<u>40</u>	<u>40</u>
Balayage en déf. 40°C		
$\Delta G^*$ retour (MPa)	4,32	3,76
$\tan\delta_{\max}$ retour	0,337	0,332

La plasticité Mooney obtenue pour la composition 4 incluant le composé A est inférieure à celle obtenue pour la composition 3 incluant la CBS, ce qui signifie une processabilité améliorée de la composition 4 incluant le composé A par rapport à celle de la composition 3 incluant la CBS.

Les propriétés rhéométriques obtenues pour la composition 4 comprenant le composé A sont équivalentes à celles obtenues pour la composition 3 contenant la CBS. En particulier, la cinétique de vulcanisation et le  $\Delta$ couple sont similaires.

Les propriétés rhéologiques après cuisson obtenues pour la composition 4 contenant la CBS sont similaires à celles obtenues pour la composition 3 contenant la CBS.

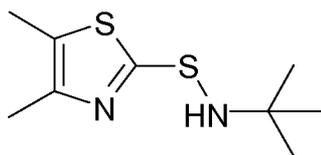
Les propriétés dynamiques après cuisson obtenues pour la composition 4 contenant la CBS sont améliorées par rapport à celles obtenues pour la composition 3 contenant la CBS. La diminution de la valeur de  $\Delta G^*$ retour et de la valeur de  $\tan\delta_{\max}$  retour traduit une diminution de l'hystérèse, donc une diminution de la résistance au roulement de pneumatiques qui utiliseraient une telle composition contenant le composé A.

### III-2. La N-tertbutyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide

#### III-2.1. Synthèse de la N-tertbutyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (composé B)

5

Le composé B répond à la formule suivante :



La préparation de ce composé B repose sur un couplage oxydant entre le 4,5-diméthylthiazole-2-thiol et la tertbutylamine (comme indiqué sur le schéma ci-dessous).

Le 4,5-diméthylthiazole-2-thiol de numéro CAS [5351-51-9] est commercial ou il peut être obtenu à partir de la 3-chloro-2-butanone, du disulfure de carbone et de l'ammoniac selon des méthodes décrites dans la littérature :

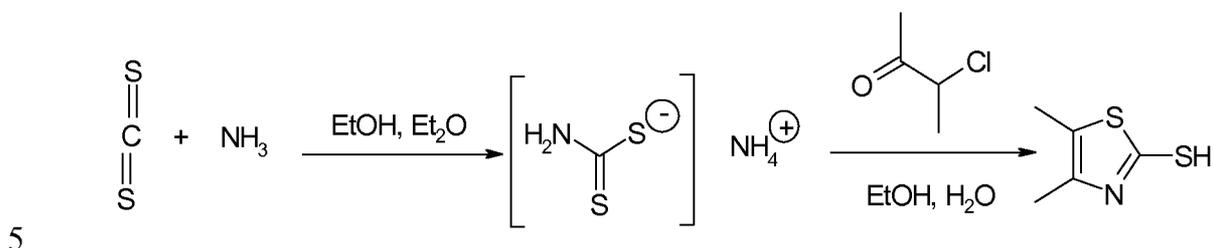
1. Us Patent 2,445,722 ;
2. R. Mathes et al., *Journal of the American Chemical Society*, 1948, (70), 1952 ;
3. *Organic Syntheses*, Coll. Vol.3, 1955, p.763.

25

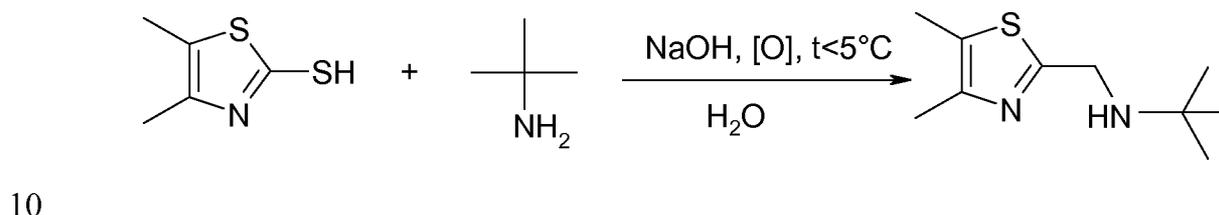
30

Le schéma réactionnel est le suivant:

1<sup>ère</sup> étape : formation du cycle thiazole



2<sup>ème</sup> étape : couplage oxydant



où [O] désigne l'oxydant (par exemple NaOCl ou I<sub>2</sub>)

Préparation avec NaOCl comme oxydant :

15 À une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (36,04 g, 0,248 mol, 99 % mol. par RMN) et d'hydroxyde de sodium (30,08 g, 0,752 mol) dans l'eau (300 mL) est ajoutée la tert-butylamine (181,08 g, 2,476 mol). Le mélange est refroidi jusqu'à +4 °C. La solution de NaOCl dans l'eau (4 % du chlore actif) (430 mL) est alors ajoutée pendant 75 min. La température du milieu réactionnel est maintenue entre 0 et +2°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 3,5 heures à température entre 0 et +5°C.

20 Ensuite on dilue ce milieu jusqu'à un volume de 2,3 L par de l'eau glacée, le précipité du produit obtenu est filtré et est lavé sur le filtre par l'eau (3,5 L). Le solide obtenu est ensuite séché 24 heures sous air.

25

Un solide blanc (41,2 g, 0,19 mol, rendement 76 %) de point de fusion 116-117 °C est obtenu.

La pureté molaire du composé B est environ 97 % (estimée par RMN <sup>1</sup>H).

5

### III-2.2. Préparation des compositions

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

10  
15  
20

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 découpage et/ou assemblage aux dimensions souhaitées, par exemple comme produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier comme bandes de roulement de pneumatiques.

25

### III-2.3 Essais de caractérisation – Résultats

30

#### A- Exemple 3

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone à titre de

charge renforçante majoritaire, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant la N-tertbutyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (composé B) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition 6) avec les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS ») (composition 5).

Les compositions de caoutchouc comprenant respectivement la CBS et le composé B sont données dans le tableau 5. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

Tableau 5

	Composition 5 (CBS)	Composition 6 (composé B)
NR (1)	100	100
N220 (2)	47,5	47,5
Paraffine	1	1
TMQ (3)	1	1
6PPD (4)	1,5	1,5
Acide stéarique	2,5	2,5
ZnO	2,7	2,7
Soufre	1,5	1,5
Accélérateur de vulcanisation	0,6*	0,5**

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

\*\* composé B

(1) caoutchouc naturel

(2) noir de carbone N220

(3) TMQ :2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline commercialisé par la société Flexys

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

5 La composition de caoutchouc comprenant le composé B est identique à la composition comprenant la CBS, étant entendu que la CBS est remplacée par une quantité isomolaire de composé B.

### Résultats

10

Les propriétés sont données dans le tableau 6.

Tableau 6

15

	CBS	Composé B
Prop. rhéo. à 150°C(DIN)		
$\Delta$ couple (dN.m)	7,0	6,8
$t_0$ (min)	4,7	4,8

20

Les propriétés rhéométriques obtenues pour la composition 6 comprenant le composé B sont équivalentes à celles obtenues pour la composition 5 contenant la CBS. En particulier, le  $\Delta$ couple est similaire.

On peut en conclure que le composé B est un bon accélérateur de vulcanisation, et qu'il constitue une alternative efficace aux accélérateurs conventionnels.

25

### B- Exemple 4

30

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant de la silice à titre de charge renforçante majoritaire, utilisable pour la fabrication d'une bande de

roulement de pneumatique, comprenant la N-tertbutyl-4,5-diméthyl-2-thiazole sulfénamide (composé B) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition 8) avec les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant la N-cyclohexyl-2-benzothiazyle sulfénamide (« CBS ») (composition 7).

5

Les compositions de caoutchouc comprenant respectivement la CBS et le composé B sont données dans le tableau 7. Les quantités sont exprimées en parties pour 100 parties en poids d'élastomère (pce).

10

Tableau 7

	Composition 7 (CBS)	Composition 8 (composé B)
NR (1)	80	80
SBR (2)	27,5	27,5
N234 (3)	6	6
SILICE (4)	110	110
Agent de couplage (5)	8,8	8,8
6PPD (6)	1,9	1,9
Cire anti-Ozone	1,5	1,5
DPG (7)	2,06	2,06
Acide stéarique	2	2
Lubrifiant (8)	13	13
Résine plastifiante(9)	44	44
ZnO	2,5	2,5
Soufre	1,4	1,4
Accélérateur de vulcanisation	1,8*	1,5**

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

\*\* composé B

15

- (1) caoutchouc naturel
- (2) styrene butadiene rubber : SSBR (SBR préparé en solution) avec 25% de styrène, 59% de motifs polybutadiène 1-2 et 20% de motifs polybutadiène 1-4 trans (Tg = -24°C) (% molaires);  
 5    taux exprimé en SBR sec (SBR étendu avec 9% en poids d'huile MES, soit un total de SSBR + huile égal à 76 pce)
- (3) noir de carbone N234
- (4) Silice "Zeosil 1165MP" de la société Rhodia, type "HDS" (BET et CTAB : environ 160 m<sup>2</sup>/g);
- 10   (5) Agent de couplage TESPT ("Si69" de la société Degussa)
- (6) 6-para-phénylènediamine (agent anti-oxydant)
- (7) Diphényl guanidine (accélérateur de vulcanisation)
- (8) Lubrifiant « Lubrirob TOD 1880M »
- (9) Résine plastifiante « Résine THER 9872 »

15

La composition de caoutchouc comprenant le composé B est identique à la composition comprenant la CBS, étant entendu que la CBS est remplacée par une quantité isomolaire de composé B.

20

Résultats

Les propriétés sont données dans le tableau 8.

25

Tableau 8

	CBS	Composé B
Prop. rhéo. à 150°C(DIN)		
Δcouple (dN.m)	8,5	8,1
t <sub>0</sub> (min)	4,0	2,4

30

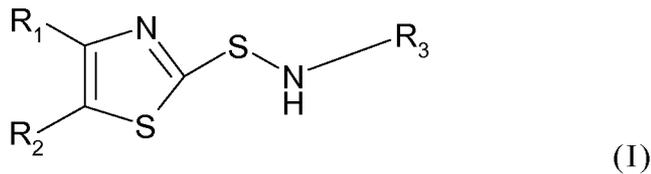
5 Les propriétés rhéométriques obtenues pour la composition 8 comprenant le composé B sont équivalentes à celles obtenues pour la composition 7 contenant la CBS. En particulier, le  $\Delta$ couple est similaire.

On peut en conclure que le composé B est un bon accélérateur de vulcanisation, et qu'il constitue une alternative efficace aux accélérateurs conventionnels.

10 En conclusion, l'utilisation de composés thiazoles de l'invention dans des compositions de caoutchouc comprenant une ou des charges renforçantes permet de façon inattendue de diminuer l'hystérèse de telles compositions, donc d'améliorer la résistance au roulement de pneumatiques qui utiliseraient de telles compositions,  
15 tout en conservant les autres propriétés de ces compositions.

## REVENDICATIONS

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



10 où

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

15  $R_3$  représente :

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

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

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

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

4. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un groupe méthyle.

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

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés thiazoles sont choisis parmi les composés de formule (I) dans lesquelles  $R_3$  représente un cyclohexyle et :

- 10 -  $R_1$  et  $R_2$  représentent un groupe méthyle, ou
- $R_1$  et  $R_2$  représentent H, ou
- $R_1$  représente un groupe méthyle,  $R_2$  représente H, ou
- $R_1$  représente H,  $R_2$  représente un groupe méthyle.

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

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

25 9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que l'élastomère diénique est le caoutchouc naturel ou un coupage de caoutchouc naturel avec un polybutadiène ou un copolymère de butadiène-styrène.

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

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

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

- 5                   - incorporer à ou aux élastomères diéniques, au cours d'une première étape dite « non-productive », la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 130°C et 200°C,
- 10                   - refroidir l'ensemble à une température inférieure à 100°C,
- incorporer ensuite, au cours d'une seconde étape dite « productive », le système de vulcanisation, puis
- malaxer le tout jusqu'à une température maximale inférieure à 120°C.

15                   13. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile.

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

                      15. Pneumatique comprenant une composition de caoutchouc telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

25                   16. Utilisation comme accélérateur de vulcanisation dans une composition à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques, d'une ou plusieurs charges renforçantes et d'un système de vulcanisation, d'un ou plusieurs composés thiazole de formule (I) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 6.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/065066

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C08K5/00 C08K5/47 C08L21/00 B60C1/00 C07D277/36  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K C08L B60C C07D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 459 736 A (SMITH JR GEORGE E P ET AL) 18 January 1949 (1949-01-18) column 1, lines 8-18 column 1, lines 35-49 column 2, lines 36-55 column 6, line 70 - column 7, line 15	1-16
Y	US 2005/267247 A1 (STEGER LOTHAR [DE] ET AL STEGER LOTHAR [DE] ET AL) 1 December 2005 (2005-12-01) page 1, paragraph 7-9 page 3, paragraph 46-48 page 5, paragraph 68-72 page 6, paragraph 86-89 example 1; table 1	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2010

Date of mailing of the international search report

10/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, Cécile

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/065066

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2459736	A	18-01-1949	NONE
US 2005267247	A1	01-12-2005	AT 427977 T 15-04-2009
			BR PI0501781 A 24-01-2006
			CN 1702106 A 30-11-2005
			DE 102004026317 A1 15-12-2005
			EP 1600472 A1 30-11-2005
			JP 2005336483 A 08-12-2005
			KR 20060048104 A 18-05-2006

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2010/065066

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>						
INV. C08K5/00	C08K5/47	C08L21/00	B60C1/00	C07D277/36		
ADD.						
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB						
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>						
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C08L B60C C07D						
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche						
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal						
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>						
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées		
Y	US 2 459 736 A (SMITH JR GEORGE E P ET AL) 18 janvier 1949 (1949-01-18) colonne 1, ligne 8-18 colonne 1, ligne 35-49 colonne 2, ligne 36-55 colonne 6, ligne 70 - colonne 7, ligne 15			1-16		
Y	US 2005/267247 A1 (STEGER LOTHAR [DE] ET AL STEGER LOTHAR [DE] ET AL) 1 décembre 2005 (2005-12-01) page 1, alinéa 7-9 page 3, alinéa 46-48 page 5, alinéa 68-72 page 6, alinéa 86-89 exemple 1; tableau 1			1-16		
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>						
* Catégories spéciales de documents cités: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>					<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale			
3 novembre 2010			10/11/2010			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé			
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Denis, Cécile			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/065066

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2459736	A	18-01-1949	AUCUN	
US 2005267247	A1	01-12-2005	AT 427977 T	15-04-2009
			BR PI0501781 A	24-01-2006
			CN 1702106 A	30-11-2005
			DE 102004026317 A1	15-12-2005
			EP 1600472 A1	30-11-2005
			JP 2005336483 A	08-12-2005
			KR 20060048104 A	18-05-2006