

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/140258 A2**

(51) Classification internationale des brevets :  
C08K 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2012/056912

(22) Date de dépôt international :  
16 avril 2012 (16.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
11/01169 14 avril 2011 (14.04.2011) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **VEYLAND, Anne** [FR/FR]; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI-F35-Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). **SEEBOTH, Nicolas** [FR/FR]; MANUFACTURE FRANCAISE DES PNEUMATIQUES MICHELIN, DGD/PI-F35-Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

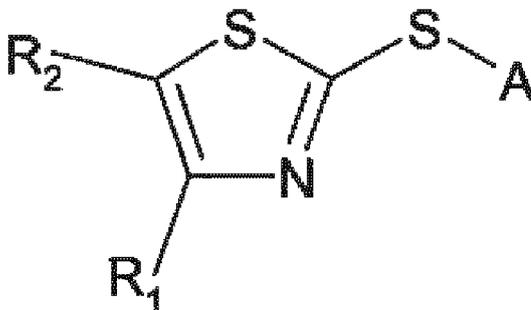
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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 :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : RUBBER COMPOSITION INCLUDING A THIAZOLE DERIVATIVE

(54) Titre : COMPOSITION DE CAOUTCHOUC COMPRENANT UN DÉRIVÉ DE THIAZOLE



(57) Abstract : The invention relates to a rubber composition for manufacturing tires, containing one or more diene elastomers, one or more reinforcing fillers, and a vulcanization system, characterized in that said vulcanization system includes one or more thiazole compounds selected from the compounds the following formula (I). The invention also relates to certain specific thiazole derivatives.

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



WO 2012/140258 A2

## Composition de caoutchouc comprenant un dérivé de 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  
15 sulfénamides à noyau benzothiazole, ainsi que divers accélérateurs secondaires ou activateurs de vulcanisation, tout particulièrement des dérivés du zinc tels que l'oxyde de zinc (ZnO) seul ou utilisé avec des acides gras.

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

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

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

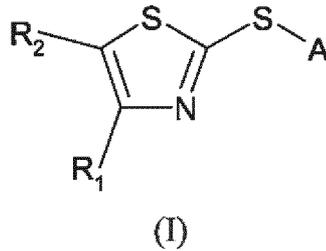
En réponse à ce problème, la demanderesse a découvert une nouvelle composition de caoutchouc comprenant à titre d'accélérateur de vulcanisation un composé thiazole. Cette nouvelle composition de caoutchouc permet d'obtenir une composition vulcanisée à l'aide

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

5

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

10 formule (I) suivante :



15

dans laquelle

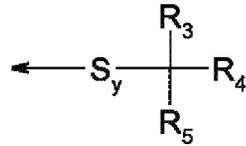
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un

20 ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique,

25

-A est choisi parmi

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe

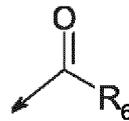


dans lequel

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

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

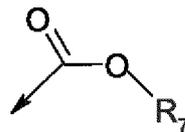
- un groupe



dans lequel

R<sub>6</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

- un groupe

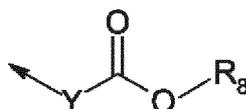


dans lequel

R<sub>7</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

- un groupe

4

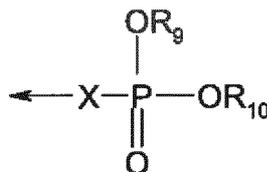


dans lequel

Y est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

5 R<sub>8</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

- un groupe



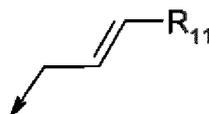
10

dans lequel

X est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes,

15 R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

- un groupe



20

dans lequel

R<sub>11</sub> est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

25 Dans les formules qui précèdent et qui suivent, la flèche (→) désigne le point d'attachement des groupes A et A<sub>a</sub> sur l'atome de soufre respectivement des formules (I) et (I').

L'invention a également pour objet un procédé pour préparer une composition de caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

5 - incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape, la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

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

De préférence, l'invention concerne le procédé tel que défini ci-dessus, dans lequel entre le malaxage thermomécanique et l'incorporation du système de réticulation, on procède au refroidissement de l'ensemble à une température inférieure ou égale à 15 100°C. De préférence dans ce cas, la dernière étape est réalisée sur un deuxième mélangeur.

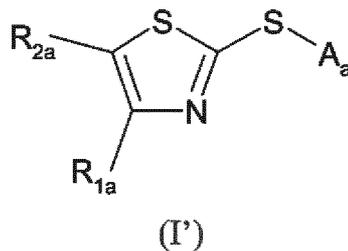
L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition selon l'invention pour la fabrication d'un article fini ou d'un produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule 20 automobile, tel que pneumatique, appui interne de sécurité pour pneumatique, roue, ressort en caoutchouc, 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 25 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 gommages internes, notamment les gommages de découplage, destinés à assurer la liaison ou l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

30 L'invention a encore pour objet un article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, en particulier les pneumatiques et produits semi-finis pour pneumatiques, en particulier les bandes de roulement, comprenant une composition selon l'invention. Les pneumatiques conformes à l'invention sont

notamment destinés à des véhicules tourisme, des deux-roues, comme à des véhicules industriels choisis parmi camionnettes, « Poids-lourd »- i.e. métro, bus, engins de transport routier (camions, tracteurs, remorques), véhicules hors-la-route-, engins agricoles ou de génie civil, avions, autres véhicules de transport ou de manutention.

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

L'invention a enfin pour objet un thiazole de formule (I') suivante :

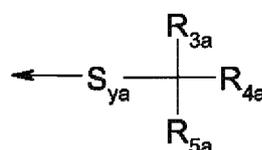


dans laquelle

$R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryyles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique ;

-  $A_a$  est choisi parmi

- un groupe



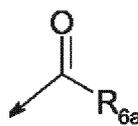
dans lequel

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

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

à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  ne désignent simultanément et respectivement ni un méthyle et un atome d'hydrogène ; ni un aryle et  
10 un atome d'hydrogène ;

- un groupe

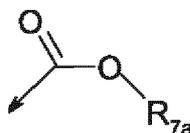


15 dans lequel

$R_{6a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés, cycliques, aralkyles, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, un ou plusieurs groupes  
20 alkyles linéaires ou ramifiés, alkoxy linéaires ou ramifiés, un hydroxy, un nitro,

et à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

25 - un groupe



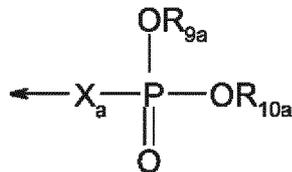
dans lequel

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

et à la condition que R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> représentent respectivement un méthyle ;

= un groupe

5



dans lequel

X<sub>a</sub> est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes, mais qui ne peut porter un autre groupe phosphonate,

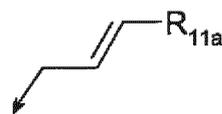
10

R<sub>9a</sub> et R<sub>10a</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

à la condition que R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et,

15

- un groupe



20

dans lequel

R<sub>11a</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>,

à la condition que R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> représentent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

25

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

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

### Spectrométrie de masse

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

Conditions opératoires :

15 Gaz réactant : méthane / ammoniac (85/15) à 2ml/min  
Température de la source : 200°C  
Gamme de masse balayée : 50 à 1000m/z

### RMN

20 L'analyse structurale ainsi que la détermination des puretés molaires des molécules de synthèses sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre Avance 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BB1z-grad 5 mm. L'expérience RMN 1H quantitative, utilise une séquence simple  
25 impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chacune des 64 acquisitions. Le spectre RMN 1H couplé aux expériences 2D HSQC 1H/13C et HMBC 1H/13C permettent la détermination structurale des molécules (cf tableaux d'attributions). Les quantifications molaires sont réalisées à partir du spectre RMN 1D 1H  
30 quantitatif.

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

### Rhéométrie

Les mesures sont effectuées à 150°C avec un rhéomètre à  
5 chambre oscillante, selon la norme DIN 53529 - partie 3 (juin 1983).  
L'évolution du couple rhéométrique,  $\Delta$ Couple (en dN.m), en fonction  
du temps décrit l'évolution de la rigidification de la composition par  
suite de la réaction de vulcanisation. Les mesures sont traitées selon la  
norme DIN 53529 - partie 2 (mars 1983) (à l'exception de la constante  
10 de vitesse de conversion) :  $T_0$  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 conversion de  
 $\alpha\%$ , c'est-à-dire  $\alpha\%$  (par exemple 99%) de l'écart entre les couples  
minimum et maximum.

15 On mesure également la constante de vitesse de conversion  
notée K (exprimée en  $\text{min}^{-1}$ ), d'ordre 1, calculée entre 30% et 80% de  
conversion, qui permet d'apprécier la cinétique de vulcanisation. Cette  
constante K est déterminée en mesurant la pente de la montée en  
couple sur le rhéogramme de cuisson à 150°C.

20

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

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

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

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

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

### II-1. Elastomère diénique

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

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

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

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

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

élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés, microséquencés, et être préparés en dispersion, en émulsion ou en solution ; ils peuvent être couplés et/ou étoilés ou encore fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de  
5 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  
10 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-silanes (tels que décrits par exemple dans FR 2 765 882 ou US 5 977 238), des groupes carboxyliques (tels que décrits par exemple dans WO 01/92402 ou US 6 815 473,  
15 WO 2004/096865 ou US 2006/0089445) ou encore des groupes polyéthers (tels que décrits par exemple dans EP 1 127 909, US 6 503 973 WO 2009/000750 ou WO 2009/000752). Comme autres exemples d'élastomères fonctionnalisés, on peut citer également des élastomères (tels que SBR, BR, NR ou IR) du type époxydé.

20 Conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur (% molaire) en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur (% molaire) en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une Tg (température de transition vitreuse, mesurée selon  
25 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  
30 entre 10% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une Tg de - 40°C à - 80°C, les copolymères isoprène-styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une Tg comprise entre 5°C et - 50°C. Dans le

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

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

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

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

par exemple de 35 à 45%, une teneur en liaisons vinyliques de la partie 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  
5 mélange avec un BR possédant de préférence plus de 90% (% molaire) de liaisons cis-1,4.

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  
10 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 fretage), de nappes d'armature de carcasse, de flancs, de bourrelets,  
15 de protecteurs, de sous-couches, de blocs de caoutchouc et autres gommes internes assurant l'interface entre les zones précitées des pneumatiques.

Par "élastomère isoprénique", on entend de manière connue un homopolymère ou un copolymère d'isoprène, en d'autres termes un  
20 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  
25 90%, plus préférentiellement encore supérieur à 98%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, notamment lorsqu'elle est destinée à un flanc de pneumatique, à une gomme intérieure étanche de pneumatique sans chambre (ou autre élément imperméable à l'air), la composition conforme à l'invention peut

contenir au moins un élastomère diénique essentiellement saturé, en particulier au moins un copolymère EPDM ou un caoutchouc butyle (éventuellement chloré ou bromé), que ces copolymères soient utilisés seuls ou en mélange avec des élastomères diéniques fortement insaturés tels que cités précédemment, notamment NR ou IR, BR ou SBR.

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

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

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

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

avec tout type d'élastomère synthétique autre que diénique, voire avec des polymères autres que des élastomères, par exemple des polymères thermoplastiques.

5                    II-2. Charge renforçante

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

Comme noirs de carbone conviennent tous les noirs de carbone, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF conventionnellement  
15 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  
20 élevées (par exemple N660, N683, N772). Les noirs de carbone pourraient être par exemple déjà incorporés à l'élastomère isoprénique sous la forme d'un masterbatch (voir par exemple demandes WO 97/36724 ou WO 99/16600).

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

Par "charge inorganique renforçante", doit être entendu dans la présente demande, par définition, toute charge inorganique ou  
30 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 remplacer, dans sa fonction de renforcement, un noir de carbone conventionnel de grade pneumatique ; une telle charge se caractérise généralement, de manière connue, par la présence de groupes hydroxyle (-OH) à sa surface.

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

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

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  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , plus préférentiellement comprise entre 60 et  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

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

5      tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que Poids Lourd.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on utilise une charge renforçante comportant entre 30 et 150 pce, plus préférentiellement entre 50 et 120 pce de charge inorganique, particulièrement de silice, et optionnellement du noir de carbone ; le

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).

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

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

15     particulier des organosilanes ou des polyorganosiloxanes bifonctionnels.

On utilise notamment des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les demandes WO03/002648 (ou

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

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

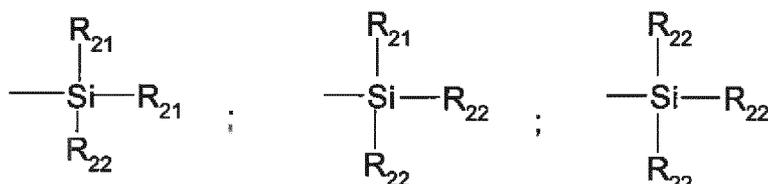
30     (III)     $Z - D - S_p - D - Z$  , dans laquelle:

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

- D est un radical hydrocarboné divalent (de préférence des groupements alkylène en C<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:



5

dans lesquelles:

- les radicaux R<sub>21</sub>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle).

- les radicaux R<sub>22</sub>, substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> (de préférence un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et cycloalkoxy en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, plus préférentiellement encore un groupe choisi parmi alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier 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 "p" est un nombre fractionnaire de préférence compris entre 2 et 5, plus préférentiellement proche de 4. Mais l'invention peut être aussi avantageusement mise en œuvre par exemple avec des alcoxysilanes disulfurés (p = 2).

A titre d'exemples de silanes polysulfurés, on citera plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>))silyl-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-triméthoxysilylpropyl) ou de bis(3-triéthoxysilylpropyl). Parmi ces composés, on utilise en particulier le tétrasulfure de bis(3-triéthoxysilylpropyl), en abrégé

30

TESPT, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$  ou le disulfure de bis-(triéthoxysilylpropyle), en abrégé TESP, de formule  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$ . On citera également à titre d'exemples préférentiels les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(monoalkoxyl( $C_1-C_4$ )-dialkyl( $C_1-C_4$ ))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 ( $R_{22} = OH$  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

30

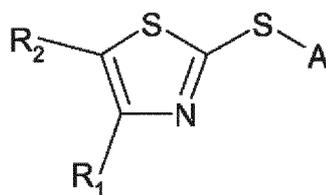
Le système de vulcanisation proprement dit est à base de soufre (ou d'un agent donneur de soufre) et d'un accélérateur primaire de vulcanisation. A ce système de vulcanisation de base viennent s'ajouter, incorporés au cours de la première phase non-productive

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 thiazoles choisis parmi les composés de formule (I) suivante :



(I)

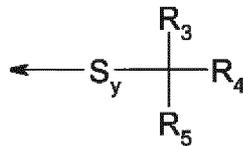
dans laquelle

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique,

-A est choisi parmi

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe

5



dans lequel

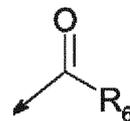
$R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

10

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

15

- un groupe

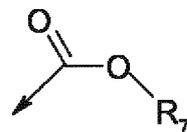


dans lequel

$R_6$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

20

- un groupe

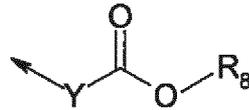


25

dans lequel

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

- un groupe



5

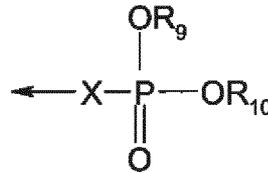
dans lequel

Y est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

R<sub>8</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

10

- un groupe



dans lequel

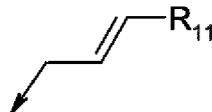
15

X est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes ;

R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

20

- un groupe



dans lequel

25

R<sub>11</sub> est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

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

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

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

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

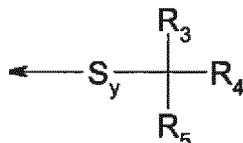
15 Selon un premier mode de réalisation,  $R_1$  et  $R_2$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Selon un deuxième mode de réalisation,  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un atome d'hydrogène.

20 Selon un troisième mode de réalisation,  $R_1$  et  $R_2$  représentent chacun un groupe méthyle.

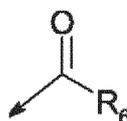
Le ou les composés de formule (I) sont avantageusement choisis parmi les composés dont le groupe A est choisi parmi

- le groupe



25

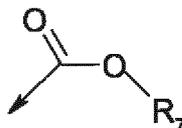
- le groupe



30

et

- le groupe



5 où y, R<sub>3</sub> à R<sub>7</sub> sont tels que définis précédemment.

Les groupes R<sub>3</sub> à R<sub>11</sub> peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

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

Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent un groupe méthyle.

15 Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>6</sub> représente un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

20 Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>7</sub> représente un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle, ou bien R<sub>7</sub> représente un groupe aralkyle tel que par exemple un groupe benzyle.

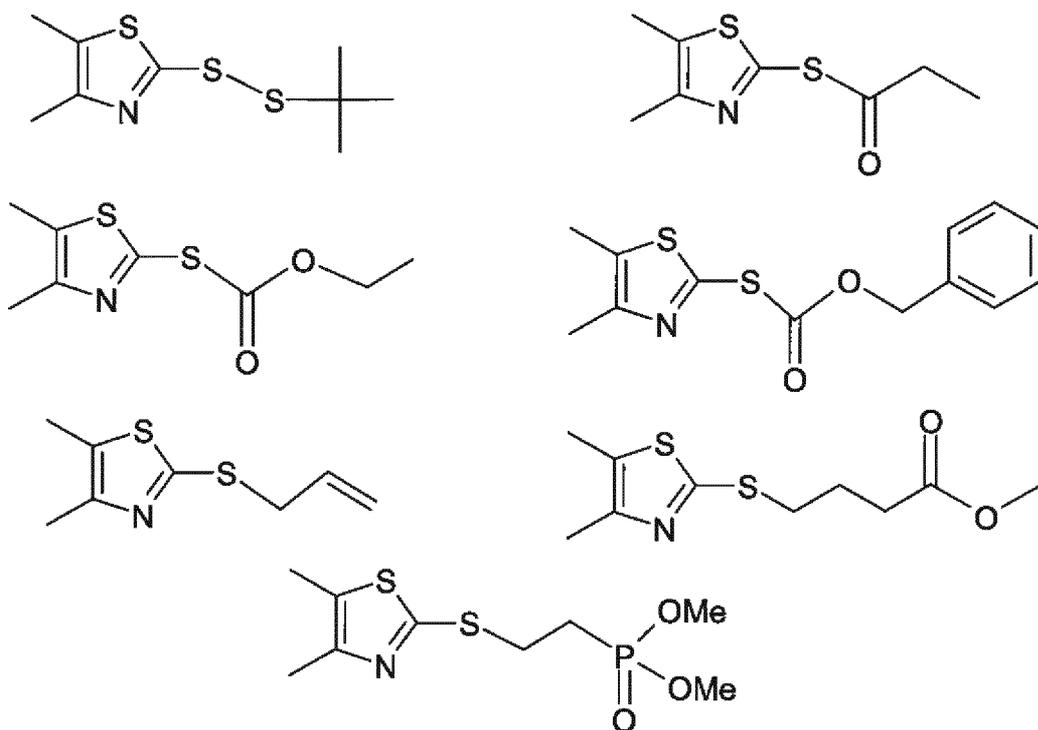
25 Selon un mode de réalisation particulier, Y représente un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle un groupe propylène ou un groupe éthylène et R<sub>8</sub> représente un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

30 Selon un mode de réalisation particulier, X représente un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus préférentiellement un alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle, un groupe méthylène ou un groupe éthylène et R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent indépendamment un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

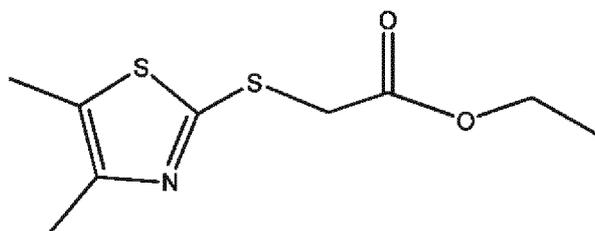
plus préférentiellement un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

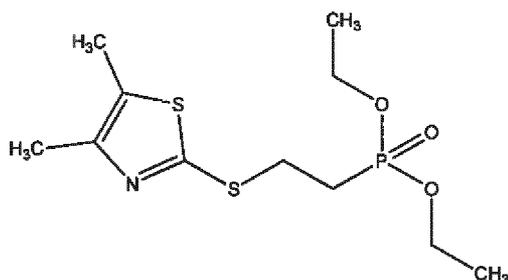
Selon un mode de réalisation particulier, R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène.

5 A titre de composé de formule (I) particulier, on peut citer les composés suivants :



10





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

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

#### II-4. Additifs divers

La composition de caoutchouc selon l'invention peut comporter également tout ou partie des additifs usuels habituellement utilisés dans les compositions d'élastomères destinées à la fabrication de pneumatiques, en particulier de bandes de roulement, comme par exemple des plastifiants ou des huiles d'extension, que ces derniers soient de nature aromatique ou non-aromatique, des pigments, des 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  
5 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,  
10 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  
15 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.

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

La composition de caoutchouc selon l'invention est fabriquée dans des mélangeurs appropriés, en utilisant généralement deux phases de préparation successives selon une procédure générale bien connue  
25 de l'homme du métier : une première phase de travail ou malaxage thermo-mécanique (parfois qualifiée de phase "non-productive") à haute température, jusqu'à une température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence entre 115°C et 150°C et plus préférentiellement encore entre 115°C et 140°C, suivie d'une seconde  
30 phase de travail mécanique (parfois qualifiée de phase "productive") à plus basse température, typiquement inférieure à 110°C, par exemple entre 40°C et 100°C, phase de finition au cours de laquelle peut être incorporé le système de réticulation ou vulcanisation.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, tous les constituants de base de la composition de l'invention, à l'exception du système de vulcanisation, à savoir la ou les charges renforçantes, l'agent de couplage le cas échéant, sont incorporés de manière intime, par malaxage, à l'élastomère diénique ou aux élastomères diéniques au cours de la première phase dite non-productive, c'est-à-dire que l'on introduit dans le mélangeur et que l'on malaxe thermomécaniquement, en une ou plusieurs étapes, au moins ces différents constituants de base jusqu'à atteindre la température maximale comprise entre 110°C et 190°C, de préférence comprise entre 115°C et 150°C.

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

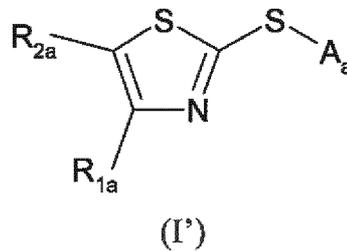
A titre d'exemple, la première phase (non-productive) est conduite en une seule étape thermomécanique au cours de laquelle on introduit, dans un mélangeur approprié tel qu'un mélangeur interne usuel, tous les constituants nécessaires, les éventuels agents de mise en œuvre complémentaires et autres additifs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

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

II-6. Composés thiazoles particuliers

L'invention a encore pour objet un composé thiazole de formule (I') suivante :

5



dans laquelle

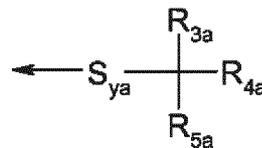
10

R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique,

15

-A<sub>a</sub> est choisi parmi

- un groupe



20

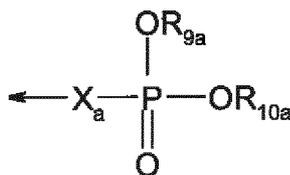
dans lequel

R<sub>3a</sub>, R<sub>4a</sub> et R<sub>5a</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

25

y<sub>a</sub> est un entier supérieur ou égal à 1, préférentiellement inférieur ou égal à 10, plus préférentiellement inférieur ou égal à 8 et très préférentiellement inférieur ou égal à 6,





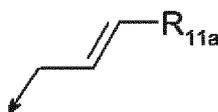
dans lequel

$\text{X}_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes, mais qui ne peut porter un autre groupe phosphonate,

$\text{R}_{9a}$  et  $\text{R}_{10a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

et à la condition que  $\text{R}_{1a}$  et  $\text{R}_{2a}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ; et

- un groupe



dans lequel

$\text{R}_{11a}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , à la condition que  $\text{R}_{1a}$  et  $\text{R}_{2a}$  représentent indépendamment un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ .

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

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

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

Selon un premier mode de réalisation,  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

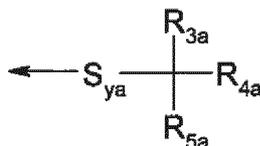
Selon un second mode de réalisation,  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent chacun un atome d'hydrogène.

5 Selon un troisième mode de réalisation,  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent chacun un groupe méthyle.

Avantageusement, le composé thiazole de formule (I') est tel que  $Aa$  est choisi parmi

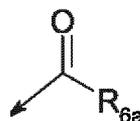
- le groupe

10



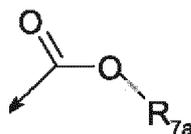
- le groupe

15



- le groupe

20



$y_a$ ,  $R_{3a}$  à  $R_{7a}$  étant tels que définis précédemment.

25

Les groupes  $R_{3a}$  à  $R_{7a}$  et  $R_{9a}$  à  $R_{11a}$  peuvent être choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles, sous réserve d'éventuelles conditions explicitées précédemment pour chacun de ces groupements.

Le groupe  $X_a$  peut être choisi indépendamment parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.

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

Selon un mode de réalisation particulier,  $R_{7a}$  représente un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle, ou bien  $R_{7a}$  représente un groupe aralkyle tel que par exemple un groupe 10  
benzyle.

Selon un mode de réalisation particulier,  $X_a$  représente un alkylène en  $C_1-C_4$ , plus préférentiellement un alkylène en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle un groupe méthylène ou un groupe éthylène et  $R_{9a}$  et  $R_{10a}$  représentent indépendamment un alkyle en  $C_1-C_4$ , plus 15  
préférentiellement un alkyle en  $C_1-C_3$  et de manière très préférentielle un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

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

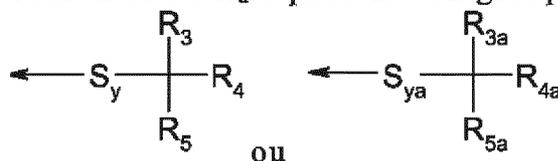
20

L'homme du métier sait préparer les composés thiazoles de formule générale (I), lorsque le groupement A représente un atome d'hydrogène, auquel cas les thiazoles sont substituées par un thiol. Ce thiol peut être salifié par des techniques connues de l'homme du 25  
métier pour obtenir les composés thiolates.

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

30

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



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

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

- avec NaOCl par Mathes dans US2,196,607 (1940),
- avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans Stewart, Mathes, *J. Org. Chem.*, 1949, vol.14, p. 1111 – 1117.

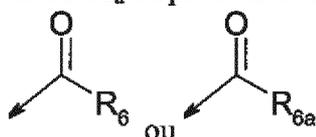
Par exemple, Birch décrit le couplage oxydant du méthylmercaptan avec le tertbutyl mercaptan en présence de potassium hexacyanoferrate III (Birch et al. *Journal of the Institute of Petroleum*, 1953, vol. 39, p. 206-210).

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

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

30

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

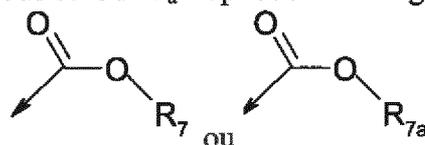


tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé selon une réaction de thioesterification entre le thiol ou son thiolate correspondant avec un acide carboxylique ou ses dérivés (chlorure d'acide, anhydride) portant le radical  $R_6$  ou  $R_{6a}$ .

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

10

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



15 tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par réaction d'addition élimination entre le thiol et un chloroformate d'alkyle portant le radical  $R_7$  ou  $R_{7a}$  qui peut être lui-même, soit disponible commercialement, soit préparé par réaction entre un alcool et le phosgène ou un de ses dérivés. Une base organique ou inorganique peut être ajoutée pour piéger l'acide chlorhydrique formé.

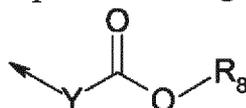
20 Cette approche est décrite par Taylor, Roger dans le *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 1983, p. 291-296. Les auteurs font réagir l'éthylmercaptan avec le chloroformiate de méthyle en présence de pyridine.

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

30 Une autre voie de synthèse consiste à faire réagir le thiol ou son thiolate avec le phosgène (Chen, H.W. et al. *Journal of the*

*American Chemical Society* 1978, vol. 100, p. 2370-2375) ou un de ses dérivés tel que le triphosgène (WO2008/038175) éventuellement en présence d'une base inorganique ou organique telle qu'une amine tertiaire par exemple pour former l'intermédiaire chlorothioformate. Cet intermédiaire peut ensuite réagir avec un alcool en présence d'une base organique telle qu'une amine tertiaire pour former le composé thiocarbonate. Cette approche est par exemple décrite dans *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 5, p.166 (1973); Vol. 44, p.20 (1964).

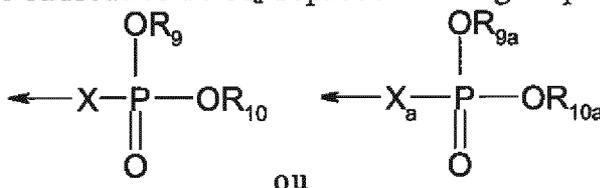
10 - Lorsque le radical A représente un groupe



15 tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un ester substitué par un groupement halogéné et portant les radicaux Y et R<sub>8</sub> comme par exemple le bromoéthylacétate ou le 4-bromo-méthylbutyrate.

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

- Lorsque le radical A ou A<sub>a</sub> représente un groupe

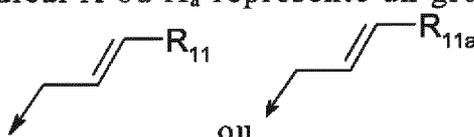


25 tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un dérivé halogéné d'un phosphonate ou d'un acide phosphonique portant les radicaux X, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> ou X<sub>a</sub>, R<sub>9a</sub> et R<sub>10a</sub>, et plus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

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

5

- Lorsque le radical A ou A<sub>a</sub> représente un groupe



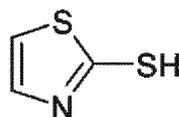
tel que défini précédemment, ce composé peut être préparé par substitution nucléophile entre le thiol ou son thiolate et un halogénure d'allyle portant le radical R<sub>11</sub> ou R<sub>11a</sub> et par exemple entre le thiol et le bromure d'allyle.

10

Par exemple, la réaction entre une triazine thiol et un halogénure d'allyle en présence de potasse dans l'alcool est décrite dans le brevet BE 503980 de la Société Belge de l'azote et des produits chimiques du Marly (1951).

15

Un exemple de composé de formule (I) est le 2-mercaptothiazole de formule (1) suivante :



20

(1)

commercialisé par exemple par la société ABCR.

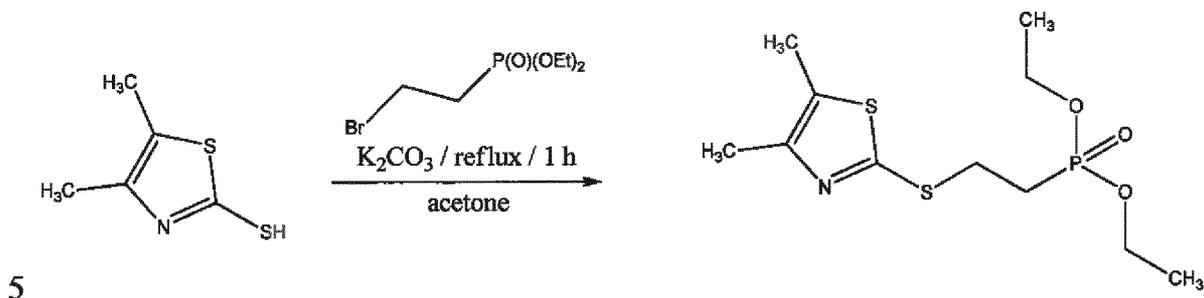
### III. Exemples

25

#### A. Exemples de synthèse de composés

##### 1. Synthèse du composé A : diéthyl 2-(4,5-diméthylthiazol-2-ylthio)éthylphosphonate

Le composé A est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



A une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (3,00 g, 0,021 mol) dans 30 mL d'acétone est ajouté, en une fois, du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,85 g, 0,021 mol, Aldrich, >99%). Le milieu réactionnel est agité à une température comprise entre 40 et 45 °C. Après 20 minutes d'agitation, du diéthyle de 2-bromoéthylphosphonate (5,00 g, 0,020 mol, Aldrich, 97%) est ajouté sur une durée de 3 minutes. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure au reflux et est refroidi ensuite lentement (2 heures) jusqu'à température ambiante.

10

Le précipité formé des sels résiduels est filtré et lavé sur le filtre par 5 mL d'acétone. Le filtrat est concentré sous pression réduite (5-6 mbar, 23 °C) jusqu'à obtention d'une masse constante.

15

Une huile brune (5,382 g; 0,017 mol; rendement 84%) est obtenue.

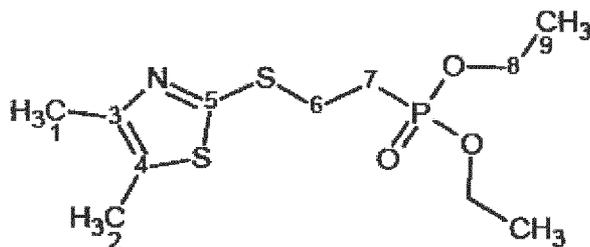
20 La pureté molaire est supérieure à 93 % (RMN  $^1\text{H}$ )

CCM :  $R_f = 0,5$  ( $\text{SiO}_2$ ; EtOAc; révélation par UV et  $\text{I}_2$ ).

Caractérisation RMN du produit obtenu :

25 Les déplacements chimiques obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le DMSO- $d_6$  sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le DMSO (2,44ppm en  $^1\text{H}$ , à 39,5 ppm en  $^{13}\text{C}$  et la calibration  $^{31}\text{P}$  avec  $\text{sr}=0$ , sr : spectrum reference).

41



N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2,15	14,2
2	2,23	10,7
3	/	147,8
4	/	126,5
5	/	156,9
6	3,17	26,9
7	2,15+2,12( $^1\text{H}$ inéquivalents)	25,2
8	3,95	61,1
9	1,18	16,0

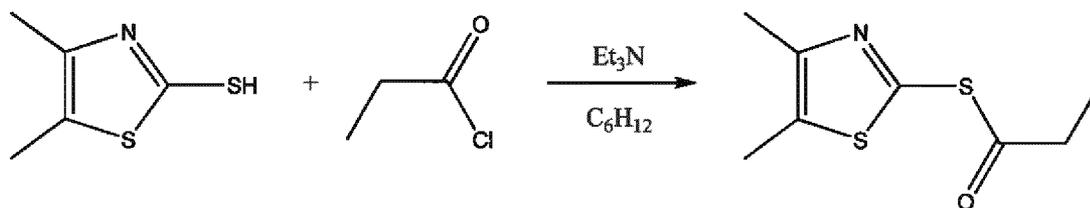
Le déplacement chimique du  $^{31}\text{P}$  est 27,2 ppm.

5

2. Synthèse du composé B : 4,5-diméthylthiazol-2-yl propanethioate

Le composé B est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :

10



15

A une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (14,5 g, 0,100 mol) et de triéthylamine (11,11 g, 0,110 mol) dans le cyclohexane (400

mL) est ajoutée une solution de chlorure de propionyle (9,24 g, 0,100 mol) dans le cyclohexane (60 mL) à 5°C sur une durée de 15 minutes. La température du milieu réactionnel est ramenée lentement (2 heures) à 23°C. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 2,0-2,5 heures à cette température ambiante. Le chlorhydrate de triéthylamine Et<sub>3</sub>N•HCl est filtré sur Celite® et lavé sur le filtre par l'éther de pétrole (3 fois par 50 mL, fraction 40/60°C). Le filtrat est lavé par l'eau (3 fois par 50 mL). Les phases organiques sont séparées, rassemblées puis concentrées sous pression réduite (3-4 mbar, 32 °C) pour conduire à 17,93 g de brut réactionnel.

Le brut réactionnel est dissous dans l'éther de pétrole (500 mL) et cette solution est lavée par une solution de triéthylamine (3,0 g, 0,030 mol) dans l'eau (150 mL). Le mélange biphasique est agité vigoureux pendant 2 heures à température ambiante. La phase organique est séparée et lavée par l'eau (3 fois par 50 mL). Les phases organiques séparées et rassemblées sont concentrées sous pression réduite (32 °C, 3-4 mbar).

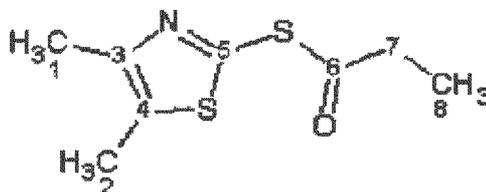
Un liquide (jaune clair) (16,1 g, 0,080 mol, rendement 80 %) est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 93 % (RMN <sup>1</sup>H).

CCM : R<sub>f</sub> = 0,61 (SiO<sub>2</sub>; heptane : EtOAc = 1 : 1; révélation par UV et I<sub>2</sub>).

Caractérisation RMN du produit obtenu :

Les déplacements chimiques obtenus par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans chloroforme-d<sub>1</sub> sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le chloroforme (7,2 ppm en <sup>1</sup>H et à 77 ppm en <sup>13</sup>C).

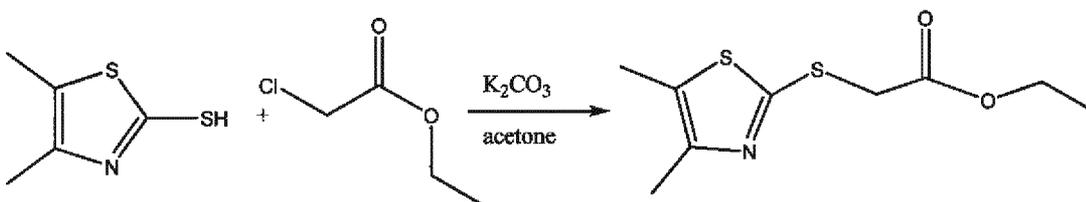


N°	$\delta$ du $^1\text{H}$ (ppm)	$\delta$ du $^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2,29	14,5
2	2,32	11,3
3	/	149,4
4	/	131,9
5	/	148,2
6	/	193,3
7	2,65	37,0
8	1,17	9,1

### 3. Synthèse du composé C : éthyl 2-(4,5-diméthylthiazol-2-ylthio)acétate

5

Le composé C est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



10

À une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (10,53 g, 0,073 mol) dans l'acétone (400 mL) est ajouté, en une fois, du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10,50 g, 0,076 mol). Le mélange réactionnel est agité puis du chloroformiate d'éthyle (8,89 g, 0,073 mol) est ajouté goutte à goutte. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 2,5 heures. Le milieu est alors refroidi jusqu'à 20 °C. Le milieu réactionnel est filtré et le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire à une huile (15,384 g, 0,067 mol, rendement 92 %).

15

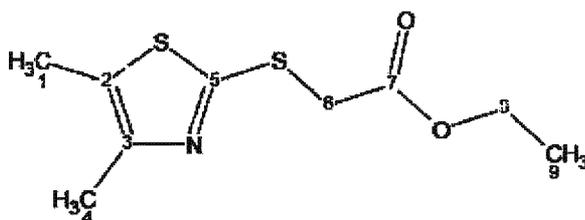
20

La pureté molaire est supérieure à 96 % (RMN  $^1\text{H}$ ).

CCM :  $R_f = 0,8$  ( $\text{SiO}_2$ ; cyclohexane : EtOAc = 1 : 1; révélation par UV et  $\text{I}_2$ ).

Caractérisation RMN :

- 5 Les déplacements chimiques obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans l'acétone- $d_6$  sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le DMSO (1,98 ppm en  $^1\text{H}$  et à 29,8 ppm en  $^{13}\text{C}$ ).



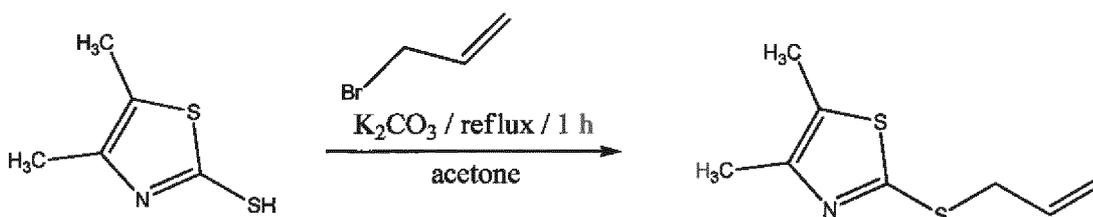
10

	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	2,14	14,2
2	-	127,1
3	-	148,6
4	2,23	10,5
5	-	157,1
6	3,93	35,5
7	-	168,5
8	4,08	61,4
9	1,15	13,7

15

#### 4. Synthèse du composé D : 2-(Allylthio)-4,5-diméthylthiazole

Le composé D est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



5 A une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (11,00 g, 0,075 mol) dans 160 mL d'acétone est ajouté, en une fois, du  $K_2CO_3$  (10,00 g, 0,072 mol, Aldrich, >99%). Le milieu réactionnel est agité pendant 20 minutes à une température comprise entre 40 et 45 °C. Ensuite, du bromure d'allyle (11,00 g, 0,090 mol, Acros, 99%) est ajouté sur une  
10 durée de 2 minutes. Le milieu réactionnel est agité pendant une heure au reflux puis est refroidi lentement (1 heure) jusqu'à température ambiante.

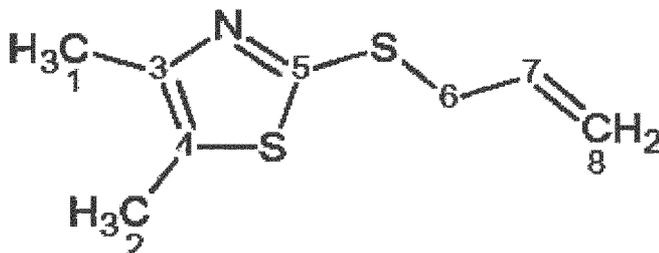
Le précipité est filtré, lavé sur le filtre par 10 mL d'acétone. Le filtrat est concentré sous pression réduite (9-10 mbar, 24 °C)  
15 jusqu'à obtention d'une masse constante.

Une huile brune (12,22 g; 0,066 mol; rendement 87%) est obtenue.

La pureté molaire est supérieure à 97 % (RMN  $^1H$ ).

20 Caractérisation RMN :

Les déplacements chimiques obtenus par RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  dans le DMSO- $d_6$  sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le DMSO (2,44ppm en  $^1H$  et à 39,5 ppm en  $^{13}C$ ).

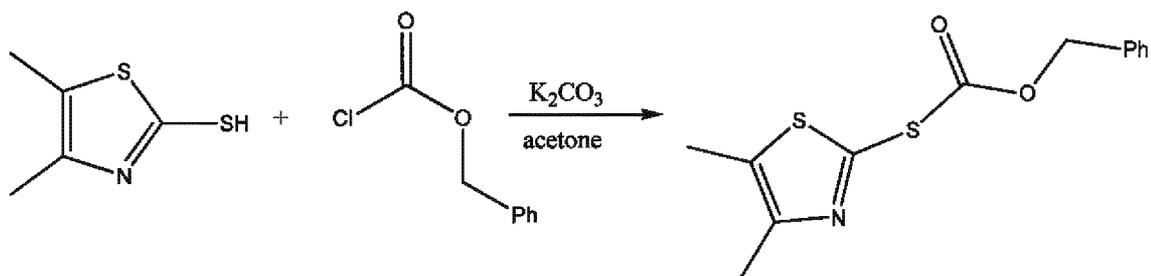


N°	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$
1	2,14	14,2
2	2,22	10,7
3	/	147,8
4	/	126,5
5	/	156,8
6	5,72	36,3
7	5,84	132,9
8	5,06+5,20	118,3

5

5. Synthèse du composé E : O-benzyl S-4,5-diméthylthiazol-2-yl carbonothioate

10 Le composé E est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



15

À une solution de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (10,041 g, 0,069 mol) dans l'acétone (370 mL) est ajouté, en une fois, du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (11,480 g, 0,083 mol). Le mélange réactionnel est agité et du chloroformate de benzyle (11,810 g, 0,069 mol) est additionné goutte à goutte. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 3,5 heures.

20

Le milieu est ensuite refroidi jusqu'à 20 °C puis filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite (9-10 mbar, 30 -35 °C). Le solide obtenu est recristallisé dans 150 mL d'éthanol pour fournir un solide blanc (14,695 g, 0,053 mol, rendement 76 %) de point de fusion

5

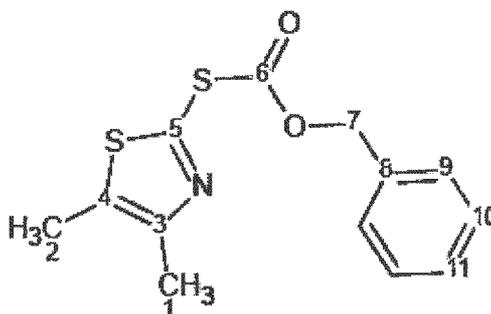
72-73 °C.

La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN <sup>1</sup>H).

Caractérisation RMN :

10

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

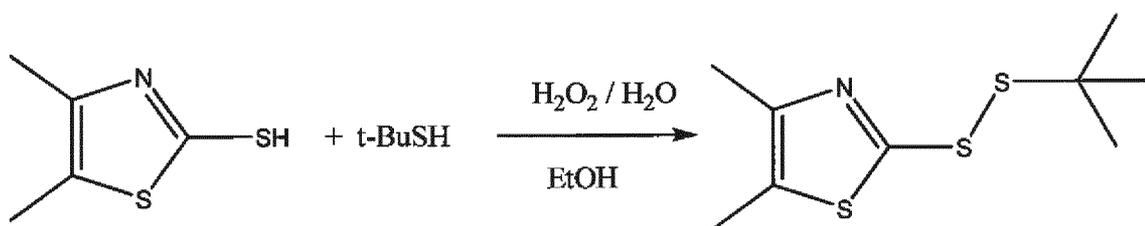


15

N° atomes	$\delta$ du <sup>1</sup> H(ppm)	$\delta$ du <sup>13</sup> C(ppm)
1	2,31	14,2
2	2,22	10,9
3	/	133,3
4	/	146,4
5	/	149,5
6	/	166,2
7	5,28	70,2
8	/	134,5
9/10/11	7,34	128,50 + 128,55 + 128,65

6. Synthèse du composé F : 2-(*tert*-Butyldisulfanyl)-4,5-diméthylthiazole

5 Le composé F est synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



10

A une solution 2-méthyl-2-propanethiol (6,31 g, 0,070 mol) et de 4,5-diméthylthiazole-2-thiol (10,17 g, 0,070 mol) dans l'éthanol (60 mL) est ajoutée, goutte à goutte, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9,0 mL, 0,080 mol 30 % dans l'eau) sur une durée de 50 minutes de façon à ce que la température du milieu réactionnel soit inférieure à 31°C. Le milieu réactionnel est porté au reflux et agité pendant 3,0 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué par de l'heptane (200 mL) puis la solution est lavée par de l'eau (4 fois sur 50 mL). La phase aqueuse est lavée par l'heptane (4 fois sur 20

25 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées par de l'eau (deux fois par 50 mL), séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées sous pression réduite (Tbain 35 °C, 7 mbar).

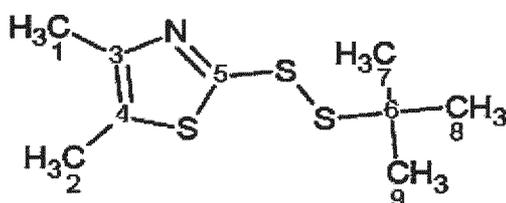
25 Un solide (15,85 g, 0,068 mol, rendement 97 %) de point de fusion 31°C est obtenu.

La pureté molaire est supérieure à 99 % (RMN <sup>1</sup>H).  
CCM : R<sub>f</sub> = 0,78 (SiO<sub>2</sub>; heptane : EtOAc = 1 : 1; révélation par UV et I<sub>2</sub>).

30

## Caractérisation RMN :

Les déplacements chimiques obtenus par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  dans le DMSO- $d_6$  sont donnés dans le tableau ci-dessous. La calibration est réalisée sur le DMSO (2,44ppm en  $^1\text{H}$  et à 39,5 ppm en  $^{13}\text{C}$ ).



10

N°	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	2,12	14,2
2	2,22	10,7
3	/	149,6
4	/	128,9
5	/	/
6	/	50,3
7/8/9	1,28	29,2

## B. Exemples de compositions

15

## Exemple 1

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone et de la silice, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant la MBTS à titre d'accélérateur primaire de

20

vulcanisation (composition C1), avec les propriétés d'une composition de caoutchouc selon l'invention comprenant le composé F (composition C2), le composé B (composition C3) ou le composé E (composition C4) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation.

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

Tableau 1

10

Essais	C1	C2	C3	C4
BR (1)	30	30	30	30
SBR (2)	70	70	70	70
Noir de carbone (N234) (3)	4	4	4	4
Silice (4)	80	80	80	80
6-PPD (5)	2	2	2	2
Cire ozone C32 ST (6)	1,5	1,5	1,5	1,5
Résine (7)	20	20	20	20
Silane liq (8)	6,5	6,5	6,5	6,5
SAD (9)	2	2	2	2
DPG (10)	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,2	1,2	1,2	1,2
MBTS*	1,2	-	-	-
composé F	-	1,7	-	-
composé B	-	-	1,5	-
composé E	-	-	-	2,0

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

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

(3) noir de carbone

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

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

(6) Agent anti-ozonant

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

(8) agent de couplage

(9) Stéarine « Pristeren » de la société Uniquema

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

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

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

25

Tableau 2

Essais	C1	C2	C3	C4
k	0,59	0,28	0,44	0,44
T0 (min)	0,92	11,50	1,91	1,75

Les propriétés rhéométriques obtenues pour les compositions selon l'invention montrent que les composés F, B et E peuvent être

utilisés comme accélérateur de vulcanisation dans des compositions de caoutchouc comprenant une ou des charges renforçantes.

## 5 Exemple 2

L'objet de cet exemple est de comparer les propriétés d'une composition de caoutchouc comprenant du noir de carbone, utilisable pour la fabrication d'une bande de roulement de pneumatique, comprenant la MBTS à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation (composition C1), avec les propriétés d'une composition de caoutchouc selon l'invention comprenant le composé F (composition C2), le composé B (composition C3) ou le composé E (composition C4) à titre d'accélérateur primaire de vulcanisation.

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

Tableau 3

20

Essais	C1	C2	C3	C4
NR (1)	100	100	100	100
Noir de carbone (N234)	47	47	47	47
SAD (2)	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	3	2,7	2,7	2,7
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS (3)	0,38	-	-	-
composé F	-	0,53	-	-
composé B	-	-	0,46	-
composé E	-	-	-	0,64

- (1) caoutchouc naturel  
(2) Stéarine « Pristeren » de la société Uniquema  
(3) MBTS de la société G- QUIMICA commercialisé sous la référence  
5 Rubator MBTS

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

10

Tableau 4

Essais	C1	C2	C3	C4
K	0,32	0,16	0,42	0,37
T0 (min)	1,25	10,66	0,88	1,57

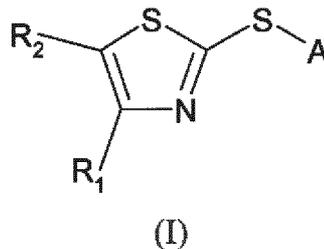
15

Les propriétés rhéométriques obtenues pour les compositions selon l'invention montrent que les composés F, B et E peuvent être utilisés comme accélérateur de vulcanisation dans des compositions de caoutchouc comprenant une ou des charges renforçantes.

## 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 choisis parmi les composés de formule (I) suivante :

10



dans laquelle

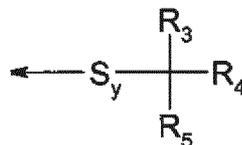
$R_1$  et  $R_2$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{25}$  choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes,  $R_1$  et  $R_2$  pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique,

20

-A est choisi parmi

- un atome d'hydrogène,
- un groupe

25



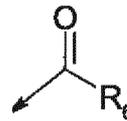
dans lequel

$R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

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

- un groupe

10

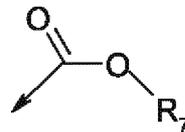


dans lequel

$R_6$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1$ - $C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

15

- un groupe

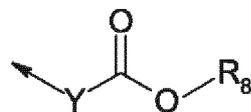


dans lequel

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

- un groupe

25

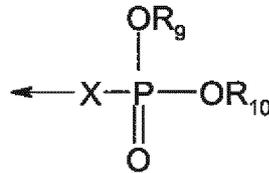


dans lequel

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

R<sub>8</sub> est un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ;

5 un groupe

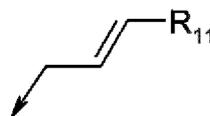


dans lequel

X est une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes,

10 R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub> représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, et

15 un groupe



dans lequel

R<sub>11</sub> est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène.

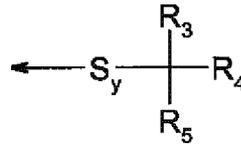
25 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent chacun un groupe méthyle.

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

- le groupe

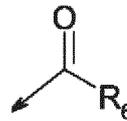
30

57



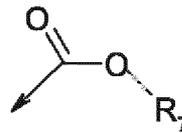
- le groupe

5



et

- le groupe



10

où  $y$ ,  $R_3$  à  $R_7$  sont tels que définis à la revendication 1.

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

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

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

9. 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.

5 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, de préférence le noir de carbone.

10 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.

15 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 :

- incorporer à un élastomère diénique, au cours d'une première étape, la ou les charges renforçantes, en malaxant thermomécaniquement le tout, en une ou plusieurs fois, jusqu'à atteindre une température maximale comprise entre 110°C et 190°C ;

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

25 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel entre le malaxage thermomécanique et l'incorporation du système de réticulation, on procède au refroidissement de l'ensemble à une température inférieure ou égale à 100°C.

30 14. Utilisation d'une composition telle que définie à 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.

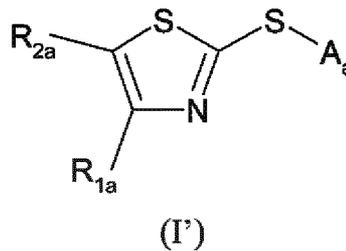
15. Article fini ou produit semi-fini destiné à un système de liaison au sol de véhicule automobile, comprenant une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

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

17. Bande de roulement comprenant une composition de caoutchouc telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

18. 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 thiazoles de formule (I) tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

19. Thiazole de formule (I') suivante :

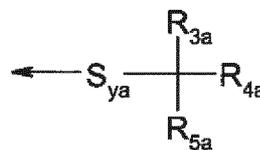


dans laquelle

R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aralkyles, les groupes alkylaryles et les groupes aryles, et éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, R<sub>1a</sub> et R<sub>2a</sub> pouvant former ensemble un cycle non aromatique, mais ne pouvant pas former ensemble un cycle aromatique,

-A<sub>a</sub> est choisi parmi

un groupe



dans lequel

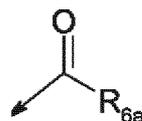
$R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  représentent indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes,

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

à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  ne désignent simultanément et respectivement ni un méthyle et un atome d'hydrogène ; ni un aryle et un atome d'hydrogène ;

10

- un groupe



dans lequel

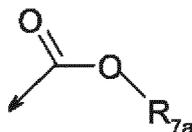
15  $R_{6a}$  est un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes, choisi parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés, cycliques, aralkyles, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogène, un ou plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés, alkoxy linéaires ou ramifiés, un hydroxy, un

20

nitro, et à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

- un groupe

25



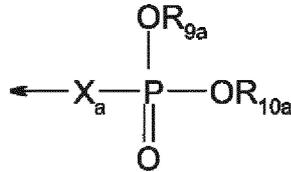
dans lequel

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

30

et à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent respectivement un méthyle ;

- un groupe



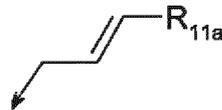
5 dans lequel

$X_a$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_{18}$ , éventuellement interrompue ou substituée par un ou plusieurs hétéroatomes, mais qui ne peut porter un autre groupe phosphonate,

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

et à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle et,

15 - un groupe



dans lequel

20  $R_{11a}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné en  $C_1-C_{18}$ , à la condition que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent indépendamment un groupe alkyle en  $C_1-C_{18}$ .

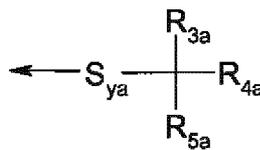
20. Thiazole selon la revendication 19, caractérisé en ce que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

25 21. Thiazole selon la revendication 20, caractérisé en ce que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent chacun un atome d'hydrogène.

22. Thiazole selon la revendication 20, caractérisé en ce que  $R_{1a}$  et  $R_{2a}$  représentent chacun un groupe méthyle.

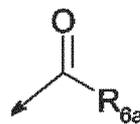
30 23. Thiazole selon l'une quelconque des revendications 19 à 22 caractérisé en ce que  $A_a$  est choisi parmi

le groupe



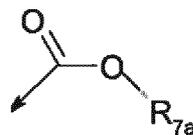
5

le groupe



le groupe

10



$y_a$ ,  $R_{3a}$  à  $R_{7a}$  étant tels que définis dans la revendication 19.

24. Thiazole selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que les groupes  $R_{3a}$  à  $R_{7a}$  et  $R_{9a}$  à  $R_{11a}$  sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyles linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes aryles, les groupes aralkyles et les groupes alkylaryles.

25. Thiazole selon l'une quelconque des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que le groupe  $X_a$  est choisi parmi les groupes alkylènes linéaires, ramifiés ou cycliques, les groupes arylènes et les groupes alkylarylènes.