

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 décembre 2016 (29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/207260 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 233/34 (2006.01)

Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/064490

(74) Mandataire : CASALONGA; Casalonga & Associates, 8 Avenue Percier, 75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international :
23 juin 2016 (23.06.2016)

(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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1555823 24 juin 2015 (24.06.2015) FR

(71) Déposants : COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN [FR/FR]; 12 cours Sablon, 63000 Clermont Ferrand (FR). MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis Braille 10, 1763 Granges-Paccot (CH). ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

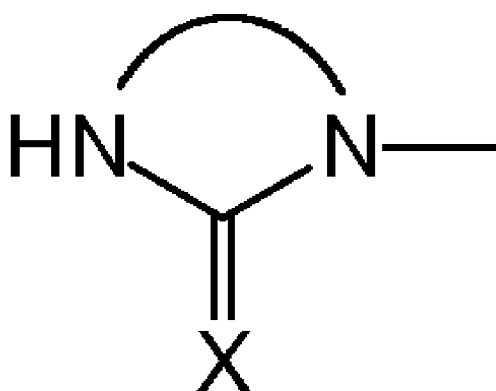
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,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

(72) Inventeurs : COUTURIER, Jean-Luc; 26, rue Lieutenant-Colonel Prévost, 69006 Lyon (FR). FLEURY, Etienne; Manufacture Francaise des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35 - Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR). SALIT, Anne-Frédérique; Manufacture

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR SYNTHESIZING AZODICARBONYL MOLECULES HAVING ASSOCIATIVE GROUPS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE MOLÉCULES AZO-DICARBONYLÉES PORTEUSES DE GROUPES ASSOCIATIFS



(II)

(57) Abstract : The invention relates to an improved method for synthesizing a compound comprising an associative group that contains at least one nitrogen atom and at least one azodicarbonyl functional group. The invention in particular relates to a method for synthesizing an azodicarbonyl associative compound of formula (I): R'-Z-CO-N=N-CO-Sp-A (I), where: - A is an associative group of formula (II), X representing an oxygen atom, a sulfur atom or an NH group; - Sp is a straight or branched C₁-C₂₄alkylene chain optionally interrupted by one or more nitrogen or oxygen atoms, and terminated by a nitrogen or oxygen atom; - R' represents a C₁-C₆alkyl group; - Z represents an oxygen atom or an NH group.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de synthèse amélioré d'un composé comprenant un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote et au moins un groupe fonctionnel azo-dicarbonyle. En particulier, l'invention porte sur un procédé de synthèse d'un composé associatif azodicarbonylé répondant à la formule (I) : R'-Z-CO-N=N-CO-Sp-A (I) dans laquelle : - A est un groupe associatif de formule (II), X représentant un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/207260 A1



Publiée :

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

Procédé de synthèse de molécules azo-dicarbonylées porteuses de groupes associatifs

5 Domaine technique

La présente invention a trait au domaine des molécules porteuses de groupements associatifs et de fonctions réactives.

Elle a plus particulièrement pour objet un procédé de synthèse amélioré d'un composé comprenant un groupe associatif comprenant au moins un atome d'azote et au
10 moins un groupe fonctionnel azo-dicarbonyle.

Art antérieur

Les molécules porteuses de groupements associatifs et de fonctions réactives présentent un intérêt dans le domaine industriel, car elles sont capables à la fois de
15 s'associer entre elles ou avec une charge par des liaisons non covalentes et de réagir avec un polymère insaturé et/ou fonctionnalisé en formant des liaisons covalentes.

A l'aide de ces molécules, il est ainsi possible de modifier des polymères tel que décrit par exemple dans les documents WO 06/016041, WO 08/099125, WO 10/031956, WO 2012/007441, de façon à obtenir des matériaux polymères présentant
20 des propriétés améliorées, utilisables dans de nombreuses applications.

Dans la demande de brevet WO 2012/007685 au nom de la Demanderesse, il a été proposé de nouvelles molécules comprenant au moins un groupe associatif A azoté, et au moins un groupe fonctionnel Q azo-dicarbonyle, reliés entre eux par une liaison
25 formée par un groupement espaceur constitué d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Ces composés permettent de modifier un polymère comprenant une double liaison, sans qu'il soit nécessaire que le polymère en question comporte des fonctions réactives. Ils sont donc particulièrement avantageux pour modifier des élastomères, principalement diéniques, en vue de préparer des compositions de caoutchouc adaptées à la fabrication
30 de pneumatiques comme décrit dans le document WO 2012/007443.

Les composés de la demande de brevet WO 2012/007685 peuvent être obtenus selon différents procédés, mais nécessitent pour la plupart la préparation de plusieurs composés intermédiaires. En particulier, les composés comportant un seul groupement

associatif imidazolidinyle, tel que le 2-éthyl 2-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethylcarbamoyl)diazèncarboxylate illustré à l'exemple 1, sont obtenus à partir d'une molécule réactive porteuse d'un groupe imidazolidinyle, selon un procédé en trois étapes. Ce procédé met en œuvre la préparation d'un premier composé intermédiaire de type urée ou carbamate, et d'un second composé intermédiaire de type hydrazo qui est soumis à une oxydation finale pour le transformer en composé azo-dicarbonylé recherché.

Ce type de procédé, outre le fait d'être basé sur plusieurs étapes réactionnelles, présente également l'inconvénient d'utiliser des solvants en quantité importante, ces solvants pouvant de plus être toxiques. Les composés intermédiaires sont isolés et éventuellement purifiés avant de poursuivre l'étape suivante afin d'obtenir un rendement acceptable. Ce processus n'est cependant pas compatible avec une productivité à une échelle industrielle.

Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé de synthèse de molécules associatives azo-dicarbonylées, présentant une meilleure productivité sur le gain de cycle, et dont l'élaboration ne nécessite pas l'intervention de manipulations chimiques ou technologiques lourdes, coûteuses en énergie ou polluantes.

La présente invention a pour but de répondre à ce besoin et fournit un procédé de synthèse de molécules associatives azo-dicarbonylées, qui est simple, rapide (comportant le moins d'étapes possibles), et facile à mettre en œuvre.

Le procédé selon l'invention est basé sur l'obtention directe d'un dérivé dicarbonylé d'hydrazine comportant un groupement associatif qui est soumis à une oxydation finale sous des conditions adaptées à l'échelle industrielle, pour le transformer en composé azo-dicarbonylé recherché.

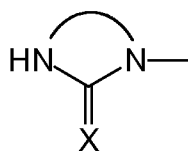
Résumé de l'invention

L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un composé associatif azo-dicarbonylé répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- A est un groupement associatif de formule (II)



(II)

X représentant un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe NH ;

- Sp est une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène, et terminée par un atome d'azote ou d'oxygène ;
- R' représente un groupe alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;
- Z représente un atome d'oxygène ou un groupe NH ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 10 a) la synthèse directe d'un dérivé di-carbonylé d'hydrazine de formule (III)



avec A, Sp, R' et Z tels que définis précédemment ;

- b) la récupération du produit obtenu à l'étape a) ;
- c) l'oxydation du dérivé de formule (III) en milieu aqueux en présence d'un agent oxydant conduisant au composé de formule (I) recherché.

Par « synthèse directe », on entend une synthèse qui conduit au dérivé recherché sans isoler de composé intermédiaire au cours de cette synthèse. Cette synthèse peut être effectuée avantageusement dans un seul réacteur.

20

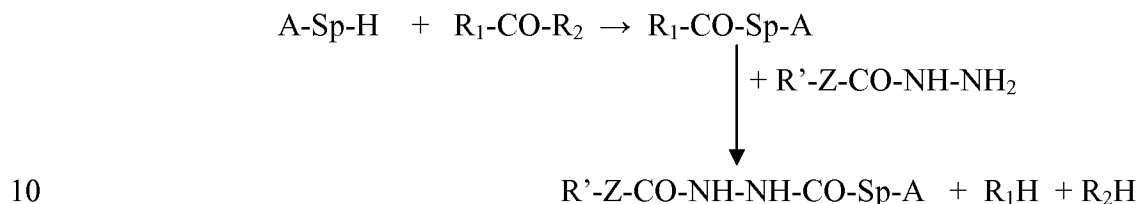
Il est entendu que le procédé selon l'invention peut comporter d'autres étapes préliminaires, intermédiaires ou subséquentes, pour autant qu'elles n'affectent pas négativement le rendement du schéma réactionnel. On peut ainsi prévoir une étape intermédiaire entre les étapes b) et c), comprenant la purification du produit récupéré à l'étape b), ou une étape finale de purification du produit obtenu à l'étape c).

25

Ainsi, selon l'invention, l'étape a) met en œuvre trois réactifs, c'est-à-dire que l'étape a) est réalisée à partir d'un composé associatif i) de type A-SpH, comportant un groupement associatif A et un groupement fonctionnel constitué de -SpH, d'un composé carbonyle disubstitué ii) de formule R₁-CO-R₂ dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou

30

différents sont des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, comportant des hétéroatomes choisis parmi N, O ou S, ou sont des hétérocycles azotés généralement à 5 ou 6 atomes, par exemple de type imidazole, et d'un dérivé carbonylé d'hydrazine iii) de formule R'-Z-CO-NH-NH₂, avec A, Sp, R' et Z tels que définis précédemment. Le schéma réactionnel peut être représenté comme suit :



L'étape c) d'oxydation est avantageusement effectuée en l'absence de solvant organique toxique comme la pyridine ou le dichlorométhane. L'oxydation de l'étape c) est réalisée en milieu aqueux en présence d'un agent oxydant miscible à l'eau.

L'invention porte également sur le composé associatif azo-dicarbonylé répondant à la formule (I), obtenu suivant le procédé tel que défini précédemment.

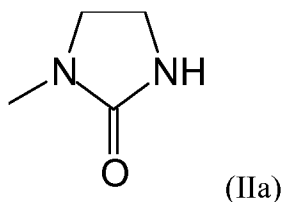
Description détaillée

Le procédé selon l'invention est basé sur l'obtention directe d'un dérivé dicarbonylé d'hydrazine de formule (III) comportant un groupement associatif A (étape a) qui, après avoir été isolé (étape b), est oxydé en milieu aqueux pour produire le composé associatif azo-dicarbonylé répondant à la formule (I) recherché.

Par « groupement associatif », on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres ou avec d'autres molécules par des liaisons physiques telles que des liaisons hydrogène et/ou ioniques. Il s'agit selon un mode préféré de l'invention de groupes susceptibles de s'associer par des liaisons hydrogène.

Le groupement A de formule (II) comprend un hétérocycle diazoté ou triazoté, généralement à 5 ou 6 atomes, de préférence diazoté, et il est de manière encore plus préférée de type imidazolidine, et comprend au moins une fonction C=X, avec X représentant un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe NH, de préférence un atome d'oxygène.

De manière préférée, le groupement A est de type imidazolidinone et comprend un groupe imidazolidine avec une fonction carbonyle C=O :



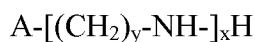
- 5 Comme réactifs associatifs de formule A-SpH pour la première étape du procédé selon l'invention, on utilise des composés associatifs fonctionnalisés par une fonction terminale amine primaire ou alcool.

Comme indiqué précédemment, Sp est une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, éventuellement interrompue par un ou plusieurs
10 atomes d'azote ou d'oxygène, et terminée par un atome d'azote ou d'oxygène.

De préférence, l'atome d'azote ou d'oxygène est porté par l'extrémité rattachée à la fonction CO tel que décrite dans la formule (I).

Avantageusement, Sp est choisi parmi $[-(\text{CH}_2)_y\text{-NH-}]_x$ ou $[-(\text{CH}_2)_y\text{-O-}]_x$, y étant un entier de 1 à 6 et x un entier de 1 à 4.

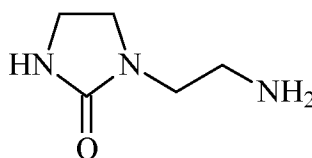
- 15 Avantageusement, les composés A-SpH répondent aux formules suivantes :



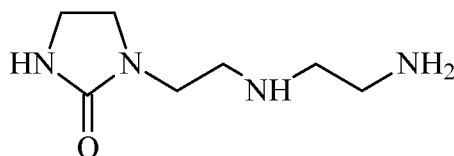
Avec y étant un entier de 1 à 6, de préférence de 2 à 4, et x étant un entier de 1 à 4, de préférence x est 1 ou 2.

- 20 Ces composés peuvent résulter de la réaction de l'urée, de la thiourée ou de la guanidine avec une polyamine telle que par exemple la diéthylène triamine (DETA), la triéthylène tétramine (TETA), la tétraéthylène pentamine (TEPA), ou de la réaction de l'urée, de la thiourée ou de la guanidine avec un polyalkylène glycol tel que par exemple le diéthylène glycol ou le triéthylène glycol.

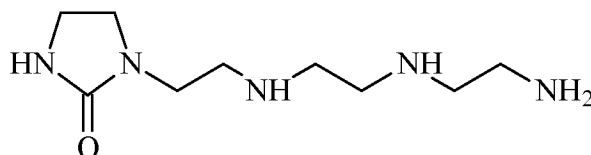
- 25 Comme composés utilisables, on peut citer sans que la liste soit limitative, le 2-aminoéthylimidazolidinone (UDETA),



le 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidin-2-one (UTETA)

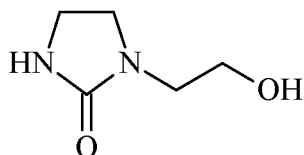


le 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino)éthyl]amino}éthyl)imidazolidin-2-one (UTEPA)

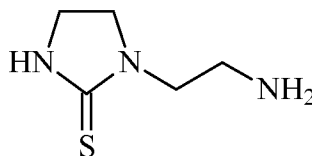


5

le 1-(2-hydroxyéthyl)-2-imidazolidinone (HEIO)



le 1-(2-aminoéthyl)-2-imidazolidinethione (Thio-UDETA)



10 De préférence, on utilise le 2-aminoéthylimidazolidinone (UDETA), comme réactif associatif de départ dans le procédé selon l'invention.

Selon l'étape a), le réactif associatif est mis en contact, de préférence dans un solvant organique, avec un composé carbonyle disubstitué de formule $R_1\text{-CO-R}_2$ à température ambiante, pendant une durée allant de 2 à 5 heures, puis un dérivé
15 carbonylé d'hydrazine $R'\text{-Z-CO-NH-NH}_2$ est introduit dans le milieu réactionnel.

Comme composés carbonyles disubstitués utilisables, on utilise de préférence le carbonyle diimidazole.

Comme solvants organiques, on peut utiliser des solvants aprotiques comme l'acétonitrile, le dichlorométhane, le toluène, l'éther éthylique, le THF ou l'acétate
20 d'éthyle, ou leurs mélanges.

Le réactif associatif est généralement introduit à une concentration pouvant aller de 5 à 20% en masse dans le solvant organique. Le composé carbonyle disubstitué est ensuite introduit dans le milieu généralement en léger excès stœchiométrique.

Le réactif associatif et le composé carbonyle disubstitué en solution dans le solvant organique réagissent à température ambiante pour former un dérivé urée ou carbamate, selon la fonctionnalité amine ou alcool du réactif associatif, de préférence un dérivé urée. La réaction est généralement totale après de l'ordre 2 à 5 heures.

- 5 Un dérivé carbonylé d'hydrazine de formule $R'-Z-CO-NH-NH_2$ avec R' et Z tels que définis précédemment, est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel.

Le dérivé carbonylé d'hydrazine est un hydrazine carboxylate ou une hydrazine amide, de préférence un hydrazine carboxylate d'alkyle en C_1-C_4 , en particulier l'hydrazine carboxylate d'éthyle ou de méthyle.

- 10 La réaction s'effectue à une température limitée par le point d'ébullition du solvant organique utilisé, la température de réaction va généralement de $50^\circ C$ à $100^\circ C$, de préférence de 60 à $90^\circ C$. La réaction peut durer de 2 à 5 heures, et conduit à la précipitation d'un solide confirmant la formation du dérivé di-carbonylé d'hydrazine recherché.

- 15 Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, la récupération du dérivé di-carbonylé d'hydrazine est réalisée de préférence par filtration, le composé étant insoluble dans le milieu organique. Le solide peut subir différents lavages, par exemple avec de l'acétonitrile, du pentane ou de l'éther éthylique, avant d'être séché sous vide pour éliminer toute trace de solvant organique.

- 20 Selon l'étape c) du procédé selon l'invention, le dérivé di-carbonylé d'hydrazine est soumis à une oxydation en milieu aqueux en présence d'un agent oxydant afin de transformer la liaison hydrazo $NH-NH$ en fonction azo conduisant au composé de formule (I) recherché.

Avantageusement, l'étape c) est effectuée en milieu aqueux.

- 25 L'agent oxydant peut être le chlore, l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), ou l'eau oxygénée activée par exemple par le bromure de sodium.

Selon un mode de réalisation, le dérivé di-carbonylé d'hydrazine est solubilisé dans l'eau à une concentration pouvant aller de $0,05$ à 1 mol/l à température ambiante, ou à une température comprise entre $20^\circ C$ et $50^\circ C$.

- 30 L'agent oxydant peut être ajouté en une seule fois ou ajouté progressivement dans le milieu aqueux, avec un excès molaire de 10 à 50% .

La réaction d'oxydation dure généralement entre une et 3 heures pour obtenir une oxydation quasi complète.

Le produit de réaction est récupéré par filtration du mélange réactionnel, et le produit oxydé est éventuellement lavé avec un solvant organique, comme l'éther
5 éthylique ou le pentane, conduisant au dérivé associatif azo-dicarbonylé recherché avec une pureté supérieure à 95 %.

Le rendement global du procédé selon l'invention peut atteindre plus de 70%.

Les composés associatifs azo-dicarbonylés répondant à la formule (I), obtenus
10 suivant le procédé de l'invention, sont avantageusement utilisés pour modifier des polymères, en particulier pour modifier des élastomères, principalement diéniques, en vue de préparer des compositions de caoutchouc adaptées à la fabrication de pneumatiques.

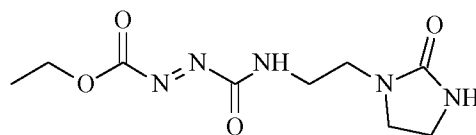
Le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté à la synthèse du 2-
15 (((2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl)amino)carbonyl)-diazénecarboxylate d'éthyle (N°CAS : 1354695-37-6) ou à ses homologues diazénecarboxylate d'alkyle en C₁-C₆.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

20 PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1

Synthèse du 2-(((2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl)amino)carbonyl)-
diazénecarboxylate d'éthyle de formule

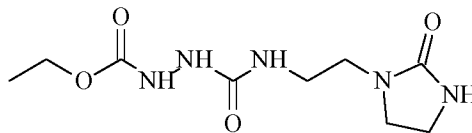


25

La synthèse est réalisée suivant le procédé en 2 étapes selon l'invention, comportant la préparation d'un dérivé d'hydrazine mettant en œuvre les réactifs UDETA, carbonyldiimidazole et hydrazine carboxylate d'éthyle (étape a), suivie de l'oxydation de la fonction hydrazine en fonction azo à l'aide d'eau oxygénée (étape b) :

30

a) Préparation du 2-(2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)ethylcarbamoyl)hydrazine carboxylate d'éthyle



5 Dans un réacteur de 2L, on charge 50 g de 2-aminoéthyl-imidazolidinone (UETA, 0,39 mol) et 750 ml d'acétonitrile. A température ambiante, on ajoute 69,0 g de carbonyldiimidazole (0,43 mol).

On laisse réagir 4 heures à température ambiante, puis on ajoute 44,8 g d'hydrazinecarboxylate d'éthyle (0,43 mol). On porte la température à 70°C et on laisse
10 réagir 3 heures. Le précipité est filtré, lavé à l'acétonitrile et au pentane puis séché sous vide.

On obtient 90,3 g d'un solide blanc (point de fusion=179°C, rendement=90%).

b) Préparation du 2-(((2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl)amino)carbonyl)-
15 diazenecarboxylate d'éthyle

Dans un réacteur de 2L, on charge 50 g du dérivé d'hydrazine obtenu dans l'étape a) (0,19 mol) et 750 g d'eau.

On rajoute 2,0 g de bromure de sodium (0,02 mol), puis on coule, sur une
20 période de 30 minutes, 11,2 g d'eau oxygénée 70% (0,23 mol). On laisse réagir 3 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est filtré. Le précipité est lavé à l'eau puis à l'éther éthylique.

On obtient 39,7 g d'un solide jaune (point de fusion=122°C, rendement=80%) dont la structure recherchée est confirmée par analyse RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$.

25

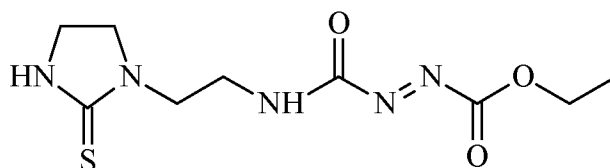
30

Exemple 2

On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant l'UDETA par le 1-(2-aminoéthyl)-2-imidazolidinethione préparé selon le brevet WO2011083281.

On obtient le produit suivant avec un rendement global de 66%.

5



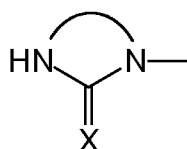
REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de synthèse d'un composé associatif azo-dicarbonylé répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- A est un groupement associatif de formule (II)



10

(II)

X représentant un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe NH ;

- Sp est une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène, et

- 15 terminée par un atome d'azote ou d'oxygène, de préférence choisi parmi [(CH₂)_y-NH-]_x ou [(CH₂)_y-O-]_x, y étant un entier de 1 à 6 et x un entier de 1 à 4 ;

- R' représente un groupe alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ ;

- Z représente un atome d'oxygène ou un groupe NH ;

ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 20 a) la synthèse directe d'un dérivé di-carbonylé d'hydrazine de formule (III)

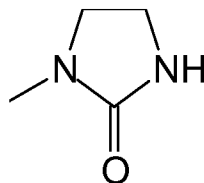


avec A, Sp, R' et Z tels que définis précédemment,

- ladite étape a) étant réalisée à partir d'un composé associatif i) de type A-SpH, comportant un groupement associatif A et un groupement fonctionnel constitué
25 de -SpH, d'un composé carbonylé disubstitué ii) de formule R₁-CO-R₂, dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou différents, sont des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, comportant des hétéroatomes choisis parmi N, O ou S, ou sont des hétérocycles azotés généralement à 5 ou 6 atomes, et d'un dérivé carbonylé d'hydrazine iii) de formule R'-Z-CO-NH-NH₂, avec A, Sp, R' et Z
30 tels que définis ci-dessus ;

- b) la récupération du produit obtenu à l'étape a) ;
- c) l'oxydation du dérivé de formule (III) en milieu aqueux en présence d'un agent oxydant conduisant au composé de formule (I) recherché.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée dans un solvant organique tel que l'acétonitrile, le dichlorométhane, le toluène, l'éther éthylique, le THF ou l'acétate d'éthyle, ou leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que dans l'étape a) le
10 réactif associatif A-SpH et le composé carbonyle disubstitué $R_1\text{-CO-R}_2$ sont mis en contact dans un solvant organique à température ambiante pendant une durée allant de 2 à 5 heures, puis le dérivé carbonyle d'hydrazine $R'\text{-Z-CO-NH-NH}_2$ est introduit dans le milieu réactionnel qui est alors porté à une température allant de 50°C à 100°C pendant une durée allant de 2 à 5 heures.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la récupération du dérivé di-carbonylé d'hydrazine obtenu à l'étape a) est réalisée par filtration.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée en milieu aqueux en présence d'un agent oxydant choisi parmi le chlore, l'eau oxygénée, ou l'eau oxygénée activée par exemple par le bromure de sodium, à une température comprise entre 20°C et 50°C.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le groupement associatif A est représenté par la formule (IIa) :



7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que
30 l'on utilise comme réactif associatif pour l'étape a), un produit de réaction de l'urée, de

la thiourée ou de la guanidine avec une polyamine telle que par exemple la diéthylène triamine (DETA), la triéthylène tétramine (TETA), la tétraéthylène pentamine (TEPA), ou un produit de réaction de l'urée, de la thiourée ou de la guanidine avec un polyalkylène glycol tel que par exemple le diéthylène glycol ou le triéthylène glycol.

5

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée à partir de 2-aminoéthylimidazolidinone (UDETA).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le composé carbonyle disubstitué R_1 -CO- R_2 est le carbonyle diimidazole.

10

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le dérivé carbonyle d'hydrazine $R'-Z$ -CO-NH-NH₂ est l'hydrazine carboxylate d'éthyle ou de méthyle.

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé associatif azo-dicarbonyle (I) est le 2-(((2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl)amino)carbonyl)-diazénecarboxylate d'éthyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/064490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D233/34
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07D

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

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

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/007685 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; SEEBOTH NICOLAS [FR]; IVANOV SERGUEY [RU]; COUTURI) 19 January 2012 (2012-01-19) the whole document	1-11
A	WO 2009/096609 A1 (R TECH UENO LTD [JP]; MATSUKAWA TATSUYA [JP]; MASUZAKI KAZUHIRO [JP];) 6 August 2009 (2009-08-06) Examples 1-7, 9-23, 25-29, 31-33	1-11
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2016

Date of mailing of the international search report

29/08/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kirsch, Cécile

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064490

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Michael B. Smith ET AL: "Oxidation of Hydrazines, Hydrazones, and Hydroxylamines" In: "March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure; Sixth Edition", 1 January 2006 (2006-01-01), John Wiley & Sons, XP055224427, pages 1730-1731, the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064490

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012007685	A1	19-01-2012	EP 2593438 A1 22-05-2013
			FR 2962730 A1 20-01-2012
			JP 5802750 B2 04-11-2015
			JP 2013532180 A 15-08-2013
			US 2013211057 A1 15-08-2013
			WO 2012007685 A1 19-01-2012

WO 2009096609	A1	06-08-2009	AR 070336 A1 31-03-2010
			AU 2009209885 A1 06-08-2009
			BR PI0906352 A2 07-07-2015
			CA 2712962 A1 06-08-2009
			CN 101932568 A 29-12-2010
			DK 2639229 T3 02-02-2015
			EP 2252604 A1 24-11-2010
			EP 2639229 A2 18-09-2013
			EP 2650287 A1 16-10-2013
			EP 2676955 A1 25-12-2013
			ES 2452834 T3 02-04-2014
			ES 2527014 T3 19-01-2015
			HK 1152293 A1 17-07-2015
			HK 1185348 A1 24-07-2015
			JP 5415430 B2 12-02-2014
			JP 2011510911 A 07-04-2011
			KR 20100112623 A 19-10-2010
			NZ 587205 A 29-06-2012
			PT 2639229 E 04-02-2015
			RU 2010136301 A 10-03-2012
			TW 200934488 A 16-08-2009
			US 2011015240 A1 20-01-2011
			WO 2009096609 A1 06-08-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/064490

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07D233/34
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2012/007685 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; SEEBOTH NICOLAS [FR]; IVANOV SERGUEY [RU]; COUTURI) 19 janvier 2012 (2012-01-19) le document en entier	1-11
A	WO 2009/096609 A1 (R TECH UENO LTD [JP]; MATSUKAWA TATSUYA [JP]; MASUZAKI KAZUHIRO [JP];) 6 août 2009 (2009-08-06) Exemples 1-7, 9-23, 25-29, 31-33	1-11



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 août 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/08/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Kirsch, Cécile

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Michael B. Smith ET AL: "Oxidation of Hydrazines, Hydrazones, and Hydroxylamines" In: "March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure; Sixth Edition", 1 janvier 2006 (2006-01-01), John Wiley & Sons, XP055224427, pages 1730-1731, le document en entier -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/064490

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012007685 A1	19-01-2012	EP 2593438 A1	22-05-2013
		FR 2962730 A1	20-01-2012
		JP 5802750 B2	04-11-2015
		JP 2013532180 A	15-08-2013
		US 2013211057 A1	15-08-2013
		WO 2012007685 A1	19-01-2012

WO 2009096609 A1	06-08-2009	AR 070336 A1	31-03-2010
		AU 2009209885 A1	06-08-2009
		BR PI0906352 A2	07-07-2015
		CA 2712962 A1	06-08-2009
		CN 101932568 A	29-12-2010
		DK 2639229 T3	02-02-2015
		EP 2252604 A1	24-11-2010
		EP 2639229 A2	18-09-2013
		EP 2650287 A1	16-10-2013
		EP 2676955 A1	25-12-2013
		ES 2452834 T3	02-04-2014
		ES 2527014 T3	19-01-2015
		HK 1152293 A1	17-07-2015
		HK 1185348 A1	24-07-2015
		JP 5415430 B2	12-02-2014
		JP 2011510911 A	07-04-2011
		KR 20100112623 A	19-10-2010
		NZ 587205 A	29-06-2012
		PT 2639229 E	04-02-2015
		RU 2010136301 A	10-03-2012
		TW 200934488 A	16-08-2009
		US 2011015240 A1	20-01-2011
		WO 2009096609 A1	06-08-2009
