

(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
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/095925 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08C 19/20 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/076979

(22) Date de dépôt international :
17 décembre 2013 (17.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262470 20 décembre 2012 (20.12.2012) FR

(71) Déposants : 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 : MATMOUR, Rachid; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). NGO, Robert; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR). SEEBOTH, Nicolas; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, DGD/PI - F35/ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 9 (FR).

(74) Mandataire : LE CAM, Véronique; Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, 23, place des Carmes-

Déchaux, DGD/PI - F35/Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand - Cédex 9 (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, 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, LT, 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.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

Publiée :

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

(54) Title : PROCESS FOR RADICAL GRAFTING OF A DIENE ELASTOMER

(54) Titre : PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE D'UN ELASTOMERE DIENIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a process for radical grafting of a graft onto a diene elastomer, comprising the following steps: a. dissolving, with stirring, at least one diene elastomer and at least one thiol derivative as graft in a solvent comprising a mixture of at least one polar solvent and at least one nonpolar solvent, b. heating the homogeneous reaction mixture obtained in the previous step to the grafting reaction temperature, and c. once the grafting reaction temperature has been reached, adding the radical initiator in order to bring about the grafting of the graft onto the units of the elastomer comprising unsaturations. This radical grafting process makes it possible to achieve high grafting yields which can reach 100%.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique, comprenant les étapes suivantes: a. solubiliser sous agitation au moins un élastomère diénique et au moins un dérivé de thiol à titre de greffon dans un solvant comprenant un mélange d'au moins un solvant polaire et au moins un solvant apolaire, b. chauffer le mélange réactionnel homogène obtenu à l'étape précédente à la température de la réaction de greffage, et c. une fois la température de la réaction de greffage atteinte, ajouter l'amorceur radicalaire pour entraîner le greffage du greffon sur les motifs de l'élastomère comportant des insaturations. Ce procédé de greffage radicalaire permet d'atteindre des rendements de greffage élevés pouvant atteindre 100%.



WO 2014/095925 A1

PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE D'UN ELASTOMERE DIENIQUE

La présente invention concerne un procédé de préparation de l'élastomère diénique fonctionnel le long de la chaîne consistant en une réaction de greffage radicalaire de groupements fonctionnels sur les insaturations du polymère diénique en présence d'un
5 amorceur radicalaire.

Afin de modifier les propriétés des élastomères synthétiques contenus dans les compositions de caoutchouc pour pneumatiques, différentes stratégies sont possibles. Parmi celles-ci, l'introduction de nouvelles fonctions chimiques en bout ou le long de la chaîne polymère est une des méthodes employées.

10 Les Demanderesses s'intéressent plus particulièrement dans le cadre de l'invention à la fonctionnalisation le long de la chaîne polymère diénique. Différents types de réactions sur les insaturations de polymères diéniques permettant la fonctionnalisation sont connus dans la littérature. On peut citer les réactions de cycloaddition [4+2] de type réaction de Diels-Alder entre un diénophile (anhydride maléique, par exemple) et des copolymères
15 diénique possédant des diènes conjugués le long de la chaîne grâce à l'insertion d'un comonomère triène conjugué (allo-ocimène) au cours de la copolymérisation anionique (EP2423239A1).

Les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire en présence d'oxyde de nitrile ou de nitron (R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed. 1963, 2, 565-632 ; R. Huisgen, Angew. Chem. Int.
20 Ed. 1963, 2, 633-645 ; J. J. Tufariello, In 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Padwa, A. Ed., Wiley – Interscience: New York, 1984, Chapter 9, p 83 ; K. B. G. Torrsell, Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates, VCH Publishers Inc.: New York 1988 ; K.V. Gothelf, K.V. Jorgensen, Chem. Rev. 1988, 98, 863-909) sont aussi connues pour la fonctionnalisation (WO2012007441A1, WO2006045088A2) ou la réticulation de polymère
25 diénique (FR1583406, WO2006081415A2).

Le greffage radicalaire de thiol fonctionnels ou non via les catalyses photochimiques ou chimiques (avec ou sans amorceur radicalaire) fait partie de ces réactions de fonctionnalisation de polymères diéniques (caoutchouc naturel et synthétique) au même
30 titre que les réactions de cycloaddition mentionnées plus haut (Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 1540–1573 ; J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 5301–5338 ; Polym. Chem., 2010, 1, 17–36).

La demande de brevet européen EP1000971A1 déposé par Bayer présente le greffage radicalaire post-polymérisation d'un carboxylmercaptan, tel que l'acide 3-mercaptopropionique, sur un copolymère SBR à base de motifs diène conjugué de motifs
35 vinylaromatique, en présence d'un amorceur radicalaire, tel que le peroxyde de lauroyle. Cette réaction de modification chimique effectuée dans le cyclohexane à 80°C pendant 5 heures amène à un rendement de greffage de 42%.

Dans la continuité de ces travaux, les demandes de brevet WO2009034001A1 et WO2009138349A1 décrivent un procédé de greffage consistant à polymériser par voie
40 anionique du butadiène et à additionner en fin de polymérisation l'acide 3-mercaptopropionique en présence de peroxyde de lauroyle sur les chaînes vivantes de

polybutadiène avant neutralisation. Les rendements de greffage obtenus sont d'environ 70% que ce soit pour un SBR à fort taux de vinyle (80%) ou pour un SBR à faible taux de vinyle (22%).

5 Les demandes WO200930840 et WO200930841 décrivent des polymères greffés obtenus à partir de la réaction entre des copolymères à base de motifs diène conjugué et de motifs hydrocarbure mono-vinylaromatique et des dérivés thiols. La réaction de greffage a lieu dans un réacteur, sous atmosphère inerte d'azote, en présence d'un solvant tel que le toluène, à une température de 90°C, sous agitation, pendant une durée de 3 à 4 heures, en présence d'un polymère, d'un dérivé thiol qui joue le rôle de greffon et
10 d'un amorceur radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Les rendements de greffage obtenus dans ces conditions de réaction sont de 39%.

Dans la continuité de ces travaux, le brevet FR2962440A1 décrit la réaction de greffage entre le polymère diénique et un dérivé thiol, en particulier un dérivé thiol paraffinique en l'absence de solvant et en l'absence de tout amorceur radicalaire externe. Le rendement
15 de greffage obtenu dans ces conditions est de 71%.

Le groupe du Pr. Boutevin décrit le greffage de thiols fluorés sur des oligomères de polybutadiène hydroxy-téléchélique (PBHT à 20% ou 80% de PB-1,2) au reflux du THF en présence de d'AIBN ou de tert-butylperoxy-pivalate (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1993, 31, 2069-2080). Les auteurs ont démontré que malgré la présence d'un large excès
20 de thiol (rapport molaire initial $[RSH]/[\text{double liaison total}] = 4$) le rendement de greffage est limité à 50%, en particulier sur un PBHT à faible taux de PB-1,2. Néanmoins, les auteurs indiquent la possibilité de consommer le thiol résiduel en effectuant un deuxième ajout de peroxyde au bout d'un temps « t ».

Au vu de ce qui précède, il apparaît qu'aucun des procédés de greffage radicalaire décrits
25 ne permet l'obtention d'un rendement de greffage quantitatif (100%). Cet inconvénient impose une purification du polymère (précipitation dans un alcool, élimination sous vide ou par entraînement à la vapeur d'eau), comme indiqué dans les différents exemples des brevets mentionnés plus haut, pour éviter la présence d'espèce libre non greffée. Notamment, l'utilisation de molécule thiol fonctionnel de haut point d'ébullition ou de type
30 oligomères/polymères terminés thiol rendrait difficile la purification du polymère dans le cas d'un rendement non quantitatif.

L'inconvénient du rendement de greffage faible, en particulier dans le cadre d'un procédé de greffage post-polymérisation, a notamment été mis en évidence par les Demanderesses lors de divers essais témoins mettant en œuvre le greffage de différents
35 thiols fonctionnels sur un PB ou SBR à fort taux de vinyle en solvant apolaire ou polaire. Notamment, il a été confirmé par les Demanderesses que l'ajout d'une deuxième quantité d'amorceur radicalaire en cours de réaction sur une matrice de PB de hauts poids moléculaire ($M_n = 100\,000$ g/mol) à fort taux de vinyle (75%) en présence de thiol fonctionnel ou non ne permet pas l'augmentation du rendement de greffage. Il a été aussi
40 démontré par les Demanderesses que le greffage radicalaire en fin de polymérisation avant neutralisation de thiol, tel que 12-mercaptododecylphosphonate de diéthyle par

exemple, ne permet pas l'obtention d'un rendement de greffage amélioré par rapport à un procédé post-polymérisation.

5 Le problème technique qui se pose est donc de fournir un procédé de synthèse de (co)polymères fonctionnels le long de la chaîne permettant l'obtention d'un rendement de greffage radicalaire élevé, voire quantitatif, qui soit adaptable à une grande variété de thiols fonctionnels, en permettant notamment de surmonter les inconvénients cités plus haut.

10 La présente invention se propose de résoudre ce problème technique. En effet, les Inventeurs ont mis au point un procédé de synthèse permettant le greffage radicalaire de divers thiols sur des élastomères pouvant atteindre des rendements élevés, voire quantitatifs. Ceci permet de s'affranchir des inconvénients rencontrés avec les modes de synthèse envisagés précédemment. En outre, les Inventeurs ont découvert que l'utilisation d'un solvant de réaction apolaire en coupage avec un solvant polaire permet l'obtention de rendement de greffage amélioré en comparaison avec les procédés
15 mentionnés plus haut, voir quantitatif.

Dans la présente description, on définit par taux ou pourcentage molaire d'une unité dans un polymère, le nombre de moles de cette unité dans le polymère par rapport au nombre de moles de l'ensemble des unités présentes dans ledit polymère. Par ailleurs, on définit par taux ou pourcentage massique d'une unité dans un polymère, la masse totale de ces
20 unités dans le polymère par rapport à la masse totale du polymère.

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).

25 On définit par rendement de greffage, la quantité de dérivé thiol greffé par rapport à la quantité de thiol introduit.

L'invention a pour objet un le procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique, comprenant les étapes suivantes:

- 30 a. solubiliser sous agitation au moins un élastomère diénique et au moins un dérivé thiol à titre de greffon dans un solvant constitué d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire,
- b. chauffer le mélange réactionnel homogène obtenu à l'étape précédente à la température de la réaction de greffage, et
- 35 c. une fois la température de la réaction de greffage atteinte, ajouter l'amorceur radicalaire pour entraîner le greffage du greffon sur les motifs de l'élastomère comportant des insaturations.

Le procédé de greffage radicalaire selon l'invention peut être effectué en continu ou en discontinu. L'homme du métier comprendra qu'en fonction de sa mise en œuvre, les étapes du procédé, notamment les étapes a), b) et c), se déroulent alors de manière
 5 simultanée ou successive.

Le procédé de greffage radicalaire selon l'invention comprend une première étape de solubilisation sous agitation, de préférence mécanique, d'au moins un élastomère diénique et au moins un dérivé thiol à titre de greffon dans un solvant constitué d'un mélange d'au moins un solvant polaire et d'au moins un solvant apolaire

10 Le procédé selon l'invention met en œuvre au moins un dérivé thiol à titre de greffon. Ce dérivé thiol peut être fonctionnel ou non. Par fonctionnel on entend la possibilité pour le dérivé thiol de comporter un groupe fonctionnel comprenant généralement un hétéroatome tel que par exemple oxygène, azote, soufre, phosphore, silicium.

Selon une variante de l'invention le dérivé thiol est choisi parmi les composés de
 15 formule (1) suivante :



Formule 1

dans laquelle

20 R^1 désigne un groupe alkyle en C1-C36, cycloalkyle en C5-C15, aryle en C6-C15, ou arylalkyle en C7-C15, ces groupements pouvant être halogénés ou pas,

X désigne un groupement alkyle en C1-C50, cycloalkyle en C5-C50, aryle en C6-C50, ou arylalkyle en C7-C50, un groupement hydrocarboné comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N, P, S et Si, ou un
 25 atome d'halogène, ou encore une chaîne polymérique monovalente.

Lorsque X désigne un groupement alkyle, il est de préférence un radical méthyle.

Lorsque X désigne un groupement aryle ou arylalkyle, il est de préférence un radical benzyle, phényle, tolyle ou xyle,

30 Lorsque X désigne un groupement hydrocarboné comprenant au moins un hétéroatome, il est de préférence un groupement possédant une fonction hydroxyle, cétone, acide carboxylique, ester d'acide carboxylique, éther, amine primaire, secondaire ou tertiaire, amide, nitrile, silane, alkylsilane, alkoxy silane

Lorsque X désigne un atome d'halogène, il est de préférence un atome de fluor, chlore, brome ou iode.

Parmi ces dérivés thiols, utilisés à titre de greffons dans le cadre de l'invention, on peut citer des thiols tels que le 2-mercaptoethanol, le dodecane thiol, le 4-cyanobutanethiol, la cystéamine, l'acide mercapto-1-décanoïque, l'acide 4-mercaptopropyrique, éthyle thioglycolate, 3-chloro-1-propanethiol, le méthyle 3-mercaptopropionate, le benzyl mercaptan, 3-(diméthyle amino)-1-propanethiol, 3-methoxy-1-propanethiol, 2-(2-oxiranylmethoxy)-éthanethiol, etc...

Lorsque X désigne une chaîne polymérique monovalente, il désigne selon une variante un polymère obtenu à partir de monomères oléfiniques. On peut citer comme monomère oléfiniques, à titre d'exemples non-exclusifs, les monomères mono-oléfiniques tels que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, l'isobutylène, le pentène, le méthylpentène, le 1-hexène, etc..., les monomères diéniques conjugués tels que décrits plus bas, les monomères diéniques fluorés, les monomères vinyliques tels que les vinyliques aromatiques (dérivés du styrène tels que définis plus haut ainsi que les vinyliques pyridines, les vinyliques N-C1-C6-alkylepyrroles, les vinyliques oxazoles, les vinyliques thiazoles, les vinyliques pyrimidines, les vinyliques imidazoles, etc...), les (méth)acrylates d'esters d'alcool en C1-C20 (acide acrylique, acrylamide, acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate d'hexyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acide méthacrylique, méthacrylamide, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate d'hexyle, méthacrylate de 2-éthylhexyle), les (méth)acrylonitrile, les cyanoacrylates d'esters d'alcool en C1-C6, les vinyliques cétones (vinyliques méthyle cétone, ...), les vinyliques phényle cétone, l'acétate de vinyliques, les vinyliques acétals, les éthers vinyliques (vinyliques méthyle éther, vinyliques éthyle éther, vinyliques isobutyle éther, etc...), les alcools vinyliques, les vinyliques halogénés (chlorure de vinyliques, chlorure de vinylidène, tétrafluoroéthylène, fluorure de vinyliques, fluorure de vinylidène, éthylène tétrafluoroéthylène, perfluoroalkoxy, etc...), les monomères comprenant du silicium tels que les silanes, les siloxanes (diméthylsiloxane, méthylhydroxysiloxane, diphenylsiloxane, etc...), les carbosilanes, etc..., les oxiranes tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, etc..., les esters cycliques tels que les lactones, les lactides, etc... les monomères comprenant du phosphore (polyphosphazène), les monomères comprenant du soufre (thiazyle, nitrure de soufre, etc...), les monomères comprenant du bore (borazylènes). La polymérisation de tels monomères est connue en soi. L'homme du métier saura adapter la technique de polymérisation en fonction du type de monomère à polymériser.

Lorsque X désigne une chaîne polymérique monovalente, il désigne selon d'autres variantes un polymère obtenu par polycondensation tels que les polyesters, polycarbonates, polyanhydrides, polyamines, polyimines, polyamides, polyimides, polyuréthanes, polyurées, polysulfones, polyéthers sulfones, polyarylenealkylène, etc...

Une mise en œuvre du procédé de l'invention consiste à utiliser un mélange de dérivés de thiol tels que définis ci-dessus à titre de greffons de l'élastomère diénique.

Le procédé selon l'invention met en œuvre au moins un élastomère diénique. Par élastomère diénique, doit être compris selon l'invention, un élastomère présentant, entre autres insaturations, des insaturations d'origine vinylique, 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). On appelle insaturations d'origine

vinylque, des insaturations pendantes de la chaîne élastomérique provenant d'une insertion de type vinylque du monomère diénique dans l'élastomère.

Les 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 masse). C'est à cette catégorie d'élastomères "essentiellement insaturé" que s'adresse le procédé selon l'invention. 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 l'invention:

- (a) tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, comme par exemple le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1-C5)-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;
- (b) tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs des diènes conjugués cités plus haut, entre eux ou avec un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés.

A titre de monomères éthyléniquement insaturés on peut citer:

- les composés vinylaromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone, comme par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène;
 - les monomères nitriles vinylques ayant 3 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile;
 - les monomères esters acryliques dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des alcools ayant 1 à 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'ethyl-2 hexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle;
- Les copolymères peuvent contenir entre 99% et 20% en poids d'unités diéniques et entre 1% et 80% en poids d'unités vinylaromatiques, nitriles vinylques et/ou esters acryliques.
- (c) un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une α -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de

propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène; de tels polymères sont décrits en particulier dans les documents WO 2004/035639A1 et US 2005/0239639A1;

5 (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;

(e) le caoutchouc naturel;

(f) un mélange de plusieurs des élastomères définis en (a) à (e) entre eux.

10 Les polymères utilisables selon l'invention peuvent être obtenus selon des techniques classiques de polymérisation bien connues de l'homme du métier. 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 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
15 fonctionnalisés avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation.

Parmi les élastomères utilisés dans le cadre du procédé de greffage selon l'invention, on peut citer comme exemples non exclusifs, le polybutadiène, le polyisoprène, le poly chloroprène et leurs versions hydrogénées, le polyisobutylène, les copolymères à blocs du butadiène et de l'isoprène avec le styrène, ainsi que leurs versions hydrogénées
20 comme le poly styrène-b-butadiène (SB) , le poly styrène-b-butadiène-b-styrène (SBS) , le poly styrène-b-isoprène-b-styrène (SIS) , les poly styrène-b- (isoprène-stat-butadiène) -b-styrène ou poly styrène-b-isoprène-b-butadiène-b-styrène (SIBS) , le SBS hydrogène (SEBS) , le poly styrène-b-butadiène-b- méthyl méthacrylate (SBM) , ainsi que sa version hydrogénée (SEBM) , les copolymères statistiques du butadiène avec le styrène (SBR) et
25 1'acrylonitrile (NBR) et leurs versions hydrogénées, les copolymères statistiques de l'isoprène avec le styrène (SIR) et leurs versions hydrogénées, les copolymères statistiques de l'isoprène et du butadiène avec le styrène (SBIR) et leurs versions hydrogénées, les caoutchoucs butyle ou halogénés, les copolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM), ainsi que leurs mélanges .

30 Le ou les élastomères diéniques utilisés dans l'invention sont avantageusement choisis parmi les élastomères présentant un taux massique de motifs vinyliques (par exemple motifs de type -1,2), dans la partie diénique, supérieur à 20%, préférentiellement d'au moins 40% et plus préférentiellement encore d'au moins 50%.

Parmi ceux-ci, le ou les élastomères diéniques utilisés dans l'invention sont tout
35 particulièrement choisis 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
40 copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR) et les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).

Le rapport molaire des quantités de greffons aux motifs vinyliques issus du ou des diène(s) conjugué(s) est au moins de 0,1%, de préférence 0,2% et encore plus préférentiellement de 0,3%, et il est au plus de 80%, de préférence 60% et encore plus préférentiellement 40%.

- 5 Le procédé selon l'invention met en œuvre la solubilisation d'au moins un élastomère et d'au moins un greffon dans un solvant constitué d'un mélange comprenant au moins un solvant polaire et au moins un solvant apolaire.

10 Cette mise en solution peut se faire selon toute mise en œuvre à la disposition de l'homme du métier. Selon une mise en œuvre, l'élastomère est mis en solution dans le solvant apolaire et est mélangé sous agitation au greffon mis en solution dans le solvant polaire. Ou inversement, le greffon en solution dans le solvant polaire est mélangé à l'élastomère en solution dans le solvant apolaire sous agitation.

15 Le solvant selon l'invention est constitué d'un mélange comprenant au moins un solvant polaire et au moins un solvant apolaire. De préférence, le solvant polaire et le solvant apolaire sont miscibles.

A titre de solvant polaire, on peut utiliser tout solvant polaire tel qu'un composé azoté de type amine ou hétérocycle azoté, une cétone, un sulfoxyde, un éther, solvant halogéné de type chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane, tétrachloroéthane, etc., ainsi que leurs mélanges. De préférence, on utilise du dichlorométhane ou du THF.

20 A titre de solvant apolaire, on peut utiliser selon le procédé conforme à l'invention tout solvant hydrocarboné inerte qui peut être par exemple un hydrocarbure aliphatique ou alicyclique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'iso-octane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane ou un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, le xylène, ainsi que leurs mélanges. A titre préférentielle, on utilise le méthylcyclohexane ou le toluène.

Le procédé selon l'invention comprend l'étape de chauffage du mélange réactionnel homogène obtenu à l'étape précédente à la température de la réaction de greffage. La température de réaction de greffage est au moins 20°C et au plus 120°C, de préférence elle varie de 50°C à 100°C et encore plus préférentiellement de 60°C à 90°C.

30 Le procédé selon l'invention comprend, une fois la température de la réaction de greffage atteinte, l'étape d'adjonction d'un amorceur radicalaire pour entraîner le greffage du greffon sur les motifs de l'élastomère comportant des insaturations. A titre d'amorceur radicalaire, on peut utiliser selon l'invention, tout amorceur connu de l'homme du métier. On peut citer, par exemple, l'azobisisobutyronitrile ou encore les peroxydes, sachant que, 35 la nature du peroxyde n'ayant aucun impact sur le rendement de greffage, tous les peroxydes sont envisageables. L'amorceur radicalaire pourra être ajouté au mélange réactionnel sous toute forme usuelle, toutefois, de préférence, sous forme d'une solution dans un solvant. De préférence, le solvant de l'amorceur radicalaire est identique à l'un au moins des solvants polaire et apolaire utilisés pour solubiliser respectivement le greffon et 40 l'élastomère diénique. A titre d'un tel solvant, on peut ainsi citer le méthylcyclohexane, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane, etc.

De préférence, le rapport molaire de greffon à l'amorceur radicalaire est au moins 12, préférentiellement 24, et au plus 96, préférentiellement 48.

Le solvant du milieu réactionnel selon l'invention, à savoir le mélange des solvants polaires et apolaires y compris le solvant de l'amorceur radicalaire, comprend
5 avantageusement au plus 60% en volume de solvant polaire par rapport au volume de solvant apolaire. En-dessous de cette valeur, le rendement de greffage permet de réduire significativement les inconvénients liés à la présence de thiols n'ayant pas réagis. Par exemple, la quantité de solvant polaire peut être comprise entre 0 et 60% en volume par rapport au volume total de solvant apolaire. En outre, la quantité de solvant polaire par
10 rapport au mélange de solvants est de préférence d'au plus 40% en volume par rapport au volume total de solvant apolaire, valeur en-dessous de laquelle on peut atteindre un rendement quantitatif. Selon un autre aspect préférentiel de l'invention combinable avec les aspects précédents, le solvant comprend au moins 4% en volume de solvant polaire par rapport au volume total de solvant apolaire. Par exemple, la quantité de solvant
15 polaire peut varier de 4 à 60% en volume par rapport au volume total de solvant apolaire, de préférence de 4 à 40% en volume.

De préférence, la quantité de solvant total, ou de solvant du milieu réactionnel, est telle que la concentration massique en élastomère est comprise entre 1 et 40% en masse, de préférence entre 2 et 20% et encore plus préférentiellement entre 2 et 10% dans ledit
20 solvant.

Il convient de noter que dans le cadre de l'invention les variantes et les aspects préférentiels décrits plus haut sont combinables entre eux.

Contrairement à ce qui a été décrit dans l'art antérieur, la réaction entre l'élastomère et le greffon décrits ci-dessus s'opère en présence d'un mélange de solvants et d'un amorceur
25 radicalaire, pour former un polymère greffé.

Selon l'invention, le procédé de greffage radicalaire ainsi défini permet d'atteindre des rendements de greffage significativement élevés, variant de 30% à 100%, voire, selon des mises en œuvre particulières, des rendements variant de 70% à 100%, voire même de 80% à 100%. Il convient de noter que, de manière inattendue, le procédé selon l'invention
30 permet de réaliser des greffages radicalaires quantitatifs d'élastomères diéniques, à savoir avec un rendement de greffage de 100%.

A l'issue du greffage de l'étape c), la réaction est stoppée de manière classique connue de l'homme du métier, par exemple par ajout à l'élastomère greffé obtenu d'un agent anti-oxydant, tel que le 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol. Cet agent anti-oxydant pourra
35 être ajouté sous forme d'une solution dans un solvant organique, tel que le toluène ou le méthylcyclohexane, qui est ensuite évaporé.

Le procédé de greffage radicalaire selon l'invention permet de préparer des élastomères greffés qui présentent un indice de polydispersité moins élevé que des élastomères greffés dans un solvant apolaire. La distribution des masses moléculaires est moins
40 étendue car il y a moins de coupure de chaînes et/ou ramifications de chaînes avec un rendement de greffage amélioré par rapport aux polymères greffés obtenus selon les

procédés décrits dans l'art antérieur qui mettent notamment en œuvre un système à base d'un seul solvant apolaire tel que l'hexane, le cyclohexane, etc.

5 Les élastomères greffés selon le procédé de l'invention, peuvent être utilisés en tant que tel ou en mélanges avec un ou plusieurs autres composés. La présence de groupements greffés le long de la chaîne permet d'envisager une utilisation dans des applications
similaires des polymères diéniques modifiés. Par exemple, il est connu pour l'optimisation
des interactions entre l'élastomère et la charge renforçante au sein d'une composition de
caoutchouc renforcée, de modifier la nature des polymères diéniques afin d'y introduire
des groupes fonctionnels. Ainsi, la structure particulière de l'élastomère greffé selon
10 l'invention permet d'envisager son utilisation dans la fabrication de divers produits à base
de caoutchouc renforcé en fonction de la nature du dérivé de thiol greffé.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux
comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de
15 l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE DE REALISATION DE L'INVENTION.

Mesures utilisés

Les élastomères sont caractérisés, avant cuisson, comme indiqué ci-après.

5 Chromatographie d'exclusion stérique

On utilise la chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography). La SEC permet de séparer les macromolécules en solution suivant leur taille à travers des colonnes remplies d'un gel poreux. Les macromolécules sont séparées
10 suivant leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses molaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) peuvent être déterminées et l'indice de polymolécularité ou polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) calculé via un étalonnage dit de
15 MOORE.

Préparation du polymère: Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé, dans du (tétrahydrofurane + 1%vol. d'eau distillée), à une concentration d'environ 1 g/l. Puis la solution est filtrée sur filtre de porosité 0,45µm avant injection.

20 Analyse SEC: L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est du tétrahydrofurane. Le débit est de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes WATERS en série, de dénominations commerciales « STYRAGEL HMW7 », « STYRAGEL HMW6E » et deux « STYRAGEL HT6E ».

25 Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS EMPOWER».

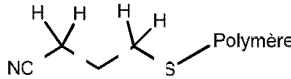
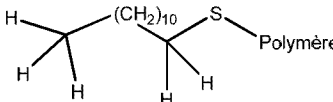
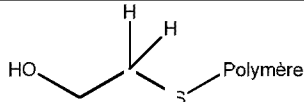
Les masses molaires moyennes calculées sont relatives à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de polystyrènes étalons commerciaux « PSS READY CAL-KIT ».

Température de transition vitreuse

- Les températures de transition vitreuse T_g des polymères sont mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (" differential scanning calorimeter "). L'analyse est réalisée selon les requis de la norme ASTM D3418-08.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

- Les déterminations des taux des différentes unités monomères et de leurs microstructures au sein du copolymère sont réalisées par une analyse RMN. Les spectres sont acquis sur un spectromètre 500 MHz BRUKER équipé d'une sonde " large bande " BBHz-grad 5 mm. L'expérience RMN ^1H quantitative, utilise une séquence simple impulsion 30° et un délai de répétition de 3 secondes entre chaque acquisition. Les échantillons sont solubilisés dans le sulfure de carbone (CS_2). 100 μL de cyclohexane deutéré (C_6D_{12}) sont ajoutés pour le signal de lock.
- Le spectre RMN ^1H permet de quantifier les motifs greffés par intégration des signaux caractéristiques suivants :

Thiol greffé	Protons intégrés	Déplacement chimique (δ) (ppm)
4-cyanobutanethiol		2,5 (NC-CH $\underline{\text{H}}_2$ -)
		2,6 (-S-CH $\underline{\text{H}}_2$ -)
dodécaneethiol		0,75 (-CH $\underline{\text{H}}_2$ -CH $\underline{\text{H}}_3$)
		2,25 (-S-CH $\underline{\text{H}}_2$ -)
2-mercaptoethanol		3,9 (-S-CH $\underline{\text{H}}_2$ -)

Exemples de réalisation de l'invention

Elastomère de départ utilisé :

- 5 Homopolymère de butadiène préparé en solution présentant les caractéristiques de microstructure suivantes par RMN ^1H :
taux massique de motifs 1,2- (vinyliques) : 75%
Ce polybutadiène présente une masse moléculaire $M_n = 118\,300$ g/mol et un $I_p = 1,07$ et une T_g de -31°C (avec $\Delta T=7$).

10 **Traitement appliqué à cet élastomère de départ :**

Le polymère de départ est soumis à un traitement antioxydant par addition de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol et de 0,4 parties pour cent parties d'élastomères (pce) de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

15

Synthèse d'un polymère greffé dans le méthylcyclohexane (témoin) :

- 5g de polybutadiène sont mis en solution dans 125mL de méthylcyclohexane dans un réacteur de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique. Une solution de 1,48g de dodécane-thiol dans 30mL de méthylcyclohexane est ajoutée à
20 la solution de polymère et le milieu réactionnel est chauffé à 80°C . A la suite est injectée une solution de 61,7mg de peroxyde de lauroyle dans 30mL de méthylcyclohexane à l'aide d'une seringue.

- Après 4heures à 80°C , 1mL d'une solution de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol dans le méthylcyclohexane à 100g/L (soit 0,1g) sont ajoutés et le
25 milieu réactionnel est laissé sous agitation à 80°C pendant 15 minutes. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est ensuite coagulé dans 400mL de méthanol puis rincé avec 200mL de méthanol. Le polybutadiène fonctionnalisé est séché par étuvage sous vide (200 torr) à 60°C pendant 1 jour.

- 30 Le taux de fonction greffé déterminé par spectroscopie RMN ^1H est de 0,43%mol. Le rendement de greffage est de 6%.

Synthèse d'un polymère greffé dans un coupage de solvant méthylcyclohexane/dichlorométhane (selon l'invention) :

5g de polybutadiène sont mis en solution dans 125mL de méthylcyclohexane dans un réacteur de 250 mL équipé d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique. Une
5 solution de 1,44 g de dodécane-thiol dans 30mL de dichlorométhane est ajoutée à la solution de polymère et le milieu réactionnel est chauffé à 80 °C. A la suite est injectée une solution de 61,2mg de peroxyde de lauroyle dans 30mL de méthylcyclohexane à l'aide d'une seringue.

Après 4 heures à 80 °C, 1mL d'une solution de 4,4'-méthylène-bis-2,6-tert-butylphénol dans le méthylcyclohexane à 100g/L (soit 0,1g) sont ajoutés et le
10 milieu réactionnel est laissé sous agitation à 80 °C pendant 15 minutes. Une fois revenu à température ambiante, le milieu réactionnel est ensuite coagulé dans 400mL de méthanol puis rincé avec 200mL de méthanol. Le polybutadiène fonctionnalisé est séché par étuvage sous vide (200torr) à 60 °C pendant 1 jour.

15

La fraction volumique de solvant polaire est de 20% par rapport au volume de solvant apolaire.

Le taux de fonction greffé déterminé par spectroscopie RMN ¹H est de 7,5%mol. Le rendement de greffage est de 100%.

20

Les résultats de tests de greffage radicalaire de différents thiols sur les élastomères diéniques sont regroupés dans le tableau I ci-dessous.

Il est rappelé que le rendement de greffage est la quantité de dérivé thiol greffé par
25 rapport à la quantité de thiol introduit.

Tableau I

Essais	Dérivé de thiol	Solvant	Amorceur	Temps de réaction (heures)	M _n (kg/mol)	% molaire de fonction greffée	I _p (Mw/Mn)	Rendement de greffage (%)
1	Dodécaneethiol	MCH/CH ₂ Cl ₂	Peroxyde de lauroyle	4	113	7,5	1,26	100
2	Dodécaneethiol	THF	AIBN	4	88	3,7	1,07	46
3	Dodécaneethiol	MCH	Peroxyde de lauroyle	4	108	0,4	1,66	5
4	2-mercaptopéthanol	MCH/CH ₂ Cl ₂	Peroxyde de lauroyle	4	129	8,3	1,25	100
5	2-mercaptopéthanol	THF	AIBN	4	115	3,4	1,13	44
6	2-mercaptopéthanol	MCH	Peroxyde de lauroyle	4	144	0,3	1,75	4
7	4-cyanobutanethiol	MCH/CH ₂ Cl ₂	Peroxyde de lauroyle	4	116	7,9	1,5	100
8	4-cyanobutanethiol	THF	AIBN	4	110	3,5	1,2	45
9	4-cyanobutanethiol	MCH	Peroxyde de lauroyle	4	140	0,2	1,83	2,5

On constate que le rendement de greffage est plus élevé lorsqu'on utilise le procédé selon l'invention qui met en œuvre un mélange de solvants comprenant un solvant apolaire et un solvant polaire, plutôt que le procédé mis en œuvre en
5 solvant purement apolaire (méthylcyclohexane, par exemple) ou en solvant purement polaire (THF, par exemple) de l'art antérieur.

On constate aussi que les indices de polydispersité des polymères greffés évoluent beaucoup plus lorsque les polymères greffés sont synthétisés dans un
10 solvant purement apolaire comme c'est le cas dans l'art antérieur. Les indices de polydispersité des polymères greffés synthétisés d'après le procédé selon l'invention dans un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire et en présence d'un amorceur radicalaire sont inférieurs à ceux des polymères greffés synthétisés dans un solvant purement apolaire (méthylcyclohexane, par exemple).

15

Le procédé selon l'invention a donc l'avantage de donner des rendements plus élevés. De plus, il fournit des polymères greffés de polydispersité plus faible que ceux obtenus pour les polymères greffés synthétisés en solvant apolaire.

REVENDICATIONS

1. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique, comprenant les étapes suivantes:
 - 5 a. solubiliser sous agitation au moins un élastomère diénique et au moins un dérivé de thiol à titre de greffon dans un solvant comprenant un mélange d'au moins un solvant polaire et au moins un solvant apolaire,
 - b. chauffer le mélange réactionnel homogène obtenu à l'étape précédente à la température de la réaction de greffage, et
 - 10 c. une fois la température de la réaction de greffage atteinte, ajouter l'amorceur radicalaire pour entraîner le greffage du greffon sur les motifs de l'élastomère comportant des insaturations.
- 15 2. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant du milieu réactionnel à l'étape c) comprend au plus 60 % en volume d'un solvant polaire par rapport au volume de solvant apolaire, de préférence au plus 40% en volume.
- 20 3. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant comprend au moins 4 % en volume d'un solvant polaire par rapport au volume de solvant apolaire.
- 25 4. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant polaire est choisi parmi les solvants azotés, les cétones, les sulfoxydes, les éthers et les solvants halogénés, ou un mélange de ces solvants.

5. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solvant polaire est le dichlorométhane ou le tétrahydrofurane.

5 6. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé thiol est choisi parmi les composés de formule (1) suivante :



Formule 1

10 dans laquelle

R¹ désigne un groupement alkyle en C1-C36, cycloalkyle en C5-C15, aryle en C6-C15, ou arylalkyle en C7-C15, ces groupements pouvant être halogénés ou non,

15 X désigne un groupement alkyle en C1-C50, cycloalkyle en C5-C50, aryle en C6-C50, ou arylalkyle en C7-C50, un atome d'halogène, un groupement hydrocarboné comprenant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N, P, S et Si, ou encore une chaîne polymérique monovalente.

20 7. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé thiol est choisi parmi le 2-mercaptoethanol, le dodecane thiol, le 4-cyanobutanethiol, la cystéamine, l'acide mercapto-1-décanoïque, l'acide 4-mercaptopropyrique, éthyle thioglycolate, 3-chloro-1-propanethiol, le méthyle 3-mercaptopropionate, le benzyl mercaptan, 3-(diméthyle amino)-1-propanethiol, 3-methoxy-1-propanethiol, 2-(2-oxiranylmethoxy)-éthanethiol.

25

8. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire du dérivé de thiol à l'amorceur radicalaire est au moins 12, 30 préférentiellement 24, et au plus 96, préférentiellement 48.

9. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est choisi parmi les élastomères présentant un taux massique de motifs vinyliques dans la partie diénique, supérieur à 20%,
5
préférentiellement d'au moins 40% et plus préférentiellement encore d'au moins 50%.
10. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élastomère diénique est un polybutadiène (BR), un polyisoprène (IR) de
10
synthèse, un caoutchouc naturel (NR), un copolymère de butadiène et/ou d'isoprène, notamment un copolymère de butadiène-styrène (SBR), un copolymère d'isoprène-butadiène (BIR), un copolymère d'isoprène-styrène (SIR)
15
et un copolymère d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR).
11. Procédé de greffage radicalaire d'un greffon sur un élastomère diénique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire des quantités de greffons aux motifs vinyliques issus du ou des diène(s) conjugué(s) de l'élastomère diénique est au moins de 0,1%, de préférence 0,2% et
20
encore plus préférentiellement de 0,3%, et il est au plus de 80%, de préférence 60% et encore plus préférentiellement 40%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08C19/20 C08F8/34 C08F2/38
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)

C08C C08F

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, 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	AMEDURI BRUNO ET AL: "Synthesis and properties of fluorinated telechelic macromolecular diols prepared by radical grafting of fluorinated thiols onto hydroxyl-terminated polybutadienes", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US; ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US vol. 31, no. 8 1 July 1993 (1993-07-01), pages 2069-2080, XP002712178, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/POLA.1993.080310813 Retrieved from the Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.1993.080310813/pdf [retrieved on 2003-03-10] -/--	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

26 March 2014

Date of mailing of the international search report

02/04/2014

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

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/076979

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	cited in the application the whole document ----- FR 2 919 294 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] TOTAL FRANCE [FR]; C) 30 January 2009 (2009-01-30) examples	1-11
A	----- FR 2 962 440 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 January 2012 (2012-01-13) cited in the application the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/076979

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2919294	A1	30-01-2009	CA 2693200 A1 12-03-2009
			CN 101796076 A 04-08-2010
			DK 2178925 T3 03-09-2012
			EP 2178925 A2 28-04-2010
			ES 2387177 T3 17-09-2012
			FR 2919294 A1 30-01-2009
			JP 2010534263 A 04-11-2010
			KR 20100072165 A 30-06-2010
			PT 2178925 E 13-08-2012
			US 2010190894 A1 29-07-2010
			US 2012059094 A1 08-03-2012
			WO 2009030841 A2 12-03-2009

FR 2962440	A1	13-01-2012	EP 2593484 A1 22-05-2013
			FR 2962440 A1 13-01-2012
			TW 201213367 A 01-04-2012
			US 2013131229 A1 23-05-2013
			WO 2012007889 A1 19-01-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/076979

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08C19/20 C08F8/34 C08F2/38
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)

C08C C08F

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, 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	AMEDURI BRUNO ET AL: "Synthesis and properties of fluorinated telechelic macromolecular diols prepared by radical grafting of fluorinated thiols onto hydroxyl-terminated polybutadienes", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US; ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US vol. 31, no. 8 1 juillet 1993 (1993-07-01), pages 2069-2080, XP002712178, ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/POLA.1993.080310813 Extrait de l'Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.1993.080310813/pdf [extrait le 2003-03-10] -/--	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

26 mars 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/04/2014

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

Iraegui Retolaza, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/076979

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	cité dans la demande le document en entier ----- FR 2 919 294 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] TOTAL FRANCE [FR]; C) 30 janvier 2009 (2009-01-30) exemples	1-11
A	----- FR 2 962 440 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 janvier 2012 (2012-01-13) cité dans la demande le document en entier -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/076979

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2919294	A1	30-01-2009	CA 2693200 A1 12-03-2009
			CN 101796076 A 04-08-2010
			DK 2178925 T3 03-09-2012
			EP 2178925 A2 28-04-2010
			ES 2387177 T3 17-09-2012
			FR 2919294 A1 30-01-2009
			JP 2010534263 A 04-11-2010
			KR 20100072165 A 30-06-2010
			PT 2178925 E 13-08-2012
			US 2010190894 A1 29-07-2010
			US 2012059094 A1 08-03-2012
			WO 2009030841 A2 12-03-2009
FR 2962440	A1	13-01-2012	EP 2593484 A1 22-05-2013
			FR 2962440 A1 13-01-2012
			TW 201213367 A 01-04-2012
			US 2013131229 A1 23-05-2013
			WO 2012007889 A1 19-01-2012